

AperTO - Archivio Istituzionale Open Access dell'Università di Torino

## La spettrometria di massa negli Stati Uniti, 1916-1936

### This is the author's manuscript

*Original Citation:*

*Availability:*

This version is available <http://hdl.handle.net/2318/1670076> since 2018-06-27T17:32:11Z

*Publisher:*

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

*Terms of use:*

Open Access

Anyone can freely access the full text of works made available as "Open Access". Works made available under a Creative Commons license can be used according to the terms and conditions of said license. Use of all other works requires consent of the right holder (author or publisher) if not exempted from copyright protection by the applicable law.

(Article begins on next page)

## La spettrometria di massa negli Stati Uniti, 1916-1936

### 0. La spettrometria di massa, un territorio di confine fra fisica e chimica

Fra i molti aspetti che distinguono le scienze del Novecento dalle epoche precedenti non vi è solo l'uso di una strumentazione sempre più estrema nelle sue prestazioni, ma vi è la creazione di territori sperimentali di confine, comuni a più discipline 'classiche', in cui la distinzione fra chimica e fisica, o tra biologia e chimica, è data solo dalle finalità conoscitive secondo cui sono raccolti i dati. Un caso, esemplare, è quello della affermazione delle tecniche di spettrometria di massa, che ha portato negli anni 1920-1930 contributi di avanguardia, tanto per la fisica quanto per la chimica, per poi entrare progressivamente in tutti i laboratori chimici a partire dalla fine della seconda guerra mondiale. Le prime tappe del processo di sviluppo della tecnica sono già state trattate in maniera approfondita in un precedente lavoro<sup>1</sup>, con un'attenzione particolare alla figura di Francis William Aston (1877-1945) e alle conseguenze del suo lavoro sulla fisica del nucleo; ne riporteremo una sintesi nel primo paragrafo. Saranno poi approfondite le figure di Arthur Jeffrey Dempster (1886-1950) (sezione 2), un ricercatore statunitense che, contemporaneamente a quanto fatto da Aston nel Regno Unito, mise a punto uno spettrometro di diversa concezione, che trovò le sue più importanti applicazioni in un'altra direzione, più legata alla chimica (sezione 5) e quella di Kenneth Tompkins Bainbridge (1904-1996), sempre negli Stati Uniti (sezione 4.1). È infatti in un confronto dialettico fra il vecchio e il nuovo continente che troveranno compimento le più feconde conseguenze del lavoro di Aston, fra le quali la scoperta degli isotopi dell'ossigeno (sezione 3) e dell'idrogeno (sezione 3.2). In sostanza il lavoro è articolato in una oscillazione fra due discipline vicinali, chimica e fisica; in un periodo storico, il Novecento, durante il quale si è realizzato un forte effetto sinergico dei dati sperimentali con diversi domini specialistici, tanto da rendere difficile ed piuttosto arbitraria la definizione di un confine disciplinare: da un problema squisitamente chimico verrà la messa a punto di una tecnica di confine fra chimica e fisica, che avrà fra le prime e più vistose conseguenze la definizione di concetti fondamentali per entrambe (la costituzione dei nuclei atomici); una volta esauriti giunti a maturazione questi primi e clamorosi semi, con una lenta inversione di tendenza l'attenzione tornerà a focalizzarsi sulle 'qualità' squisitamente chimiche della spettrometria di massa: determinazioni fondamentali e applicazioni analitiche, con la trasformazione di pratiche sperimentali della chimica organica fra le più consolidate. Senza voler anticipare i risultati della presente ricerca possiamo comunque rilevare che questa è stata orientata da una precisa assunzione storiografica, e cioè dalla particolare fertilità conoscitiva delle 'zone grigie', dove scienze diverse vengono a contatto, talvolta senza che la gran parte degli scienziati 'disciplinaristi' se ne rendano conto.

Un'altra oscillazione dialettica che risulta dalla ricostruzione dello sviluppo della tecnica di spettrometria di massa è quella fra interpretazioni teoriche e pratiche sperimentali. Queste ultime sono spesso neglette nella storia della scienza, in favore di una ricostruzione esclusivamente attenta allo sviluppo delle teorie, cercheremo di mostrare come i due aspetti, per lo meno in alcune fasi dell'evoluzione delle scienze, siano in realtà indissolubili. Di volta in volta la messa a punto di nuove

---

\* Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata, Università di Torino.

<sup>1</sup> F. Turco, L. Cerruti "Profound and far-reaching theoretical implications. La spettrometria di massa di Aston e il suo impatto sulla fisica del nucleo", atti del XX congresso Nazionale di Storia della Fisica e dell'Astronomia, in corso di stampa.

tecniche, o la raccolta di dati sperimentali assolutamente inattesi, ha reso possibile la formalizzazione di nuove e fertili teorie, oppure l'esigenza di effettuare particolari determinazioni ha spinto alla messa a punto di strumenti dalle prestazioni via via più evolute.

## 1. Da Thomson ad Aston: un nuovo contesto sperimentale e teorico

La figura di Francis William Aston<sup>2</sup> ha un certo rilievo nello sviluppo della scienza del Novecento, essenzialmente per essere stato uno dei non molti scienziati che furono in grado di dare un contributo egualmente apprezzato dalle comunità dei chimici e dei fisici, contigue ma non sempre comunicanti. Questa sua 'doppia' figura scientifica comincia a delinearsi già a partire dal suo corso di studi, che lo porta a contatto con docenti di ottimo livello in entrambe le discipline, e dai suoi primi lavori. Aston, nato nel 1877 nella contea di Birmingham, dal 1893 studia presso il Mason's college, con insegnanti quali i chimici W. A. Tilden e P. F. Frankland ed il fisico J. H. Poynting. Nel 1898 intraprende, grazie ad una borsa di studio, un lavoro di stereochimica con Frankland. Dal 1903 al 1908 lavora come fisico ricercatore con Poynting alla Birmingham University (l'ex Mason's College). È in questo periodo che incomincia ad occuparsi di fenomeni di conduzione in gas a bassa pressione, ed in particolare del cosiddetto dark space di Crookes, una zona buia che si forma dietro il catodo nei tubi di scarica. Nel 1910, a 33 anni, Aston viene invitato da J. J. Thomson, dietro suggerimento di Poynting, al Cavendish Laboratory del Trinity College di Cambridge, prima in qualità di assistente personale e, a partire dal 1913, come Clerk Maxwell Scholar. L'episodio fondamentale di questa collaborazione è la costruzione, terminata nel 1912, di una versione migliorata dell'apparecchio a raggi positivi, sul quale Thomson lavorava da tempo. Con questo strumento viene analizzato il neon, che dà origine a due tracce sulla lastra fotografica utilizzata come rivelatore: una corrispondente alla massa 20 e una alla 22. Si tratta dei due isotopi del gas nobile, ma l'interpretazione iniziale è diversa e piuttosto confusa. Dal discorso pronunciato da Thomson nel gennaio 1913, in occasione di una conferenza alla Royal Institution, emerge un certo imbarazzo nell'interpretazione di questo dato inatteso. Thomson suppone che la parabola corrispondente alla massa 22 sia dovuta ad un composto idrogenato del neon "benché non abbiamo a tutt'oggi nessuna prova diretta della combinazione di questo gas inerte".<sup>3</sup> Con un atteggiamento spregiudicato che altre volte aveva riservato a leggi fondamentali della fisica, è addirittura pronto a mettere in discussione uno strumento conoscitivo potente e fecondo di risultati brillanti come la tavola periodica: "Può essere tuttavia che diamo alla legge di Mendeleef un'interpretazione troppo rigida e che, nelle vicinanze del peso atomico del neon, ci sia un gruppo di due o più elementi dalle proprietà simili, come in altre parti della tavola abbiamo il ferro, il nichel, il cobalto".<sup>4</sup>

Tra Thomson ed Aston si realizza una sorta di divisione del lavoro investigativo. Il fisico dedica all'approfondimento della prima congettura, la formazione dell'idruro di neon, e lascia che sia il chimico fisico ad applicarsi all'ipotesi, che al momento sembra meno probabile, dell'esistenza di un "meta-neon" (ricordiamo che la notazione "metaelementi" è di Crookes, il lavoro del quale Aston doveva conoscere piuttosto bene). Aston affronta il problema tentando la separazione con distillazione frazionata ed in un secondo tempo tramite diffusione. Nel 1913 l'operazione è parzialmente riuscita, e Aston annuncia la presenza di un nuovo elemento con le stesse proprietà del neon. Questo giro di parole contiene già il concetto di isotopia, ma senza approfondirlo, in maniera piuttosto vaga. È probabilmente l'influenza di Thomson, che nel frattempo si sta occupando di ricerche su una particella

---

<sup>2</sup> I dati biografici sono tratti da "Obituary notices. Francis William Aston", *J. Chem. Soc.*, 1948, pp. 1468-1475 e da W. H. Brock, "Aston, Francis William", *Dictionary of Scientific Biography*, New York: Scribner, 1970, *ad vocem*.

<sup>3</sup> F. W. Aston, *Les isotopes*, Parigi: Librairie scientifique J. Hermann, 1923. Cit. alla p. 38.

<sup>4</sup> *Ib.*, cit alla p. 38.

di massa tre<sup>5</sup> (vedi anche oltre, sezione 2), ad impedire che Aston prenda un deciso impegno ontologico. Proprio perché la separazione è parzialmente riuscita, Thomson continua a parlare di “neon” e di “gas con peso atomico 22” come di elementi diversi. In realtà, essendo ancora lontana la scoperta del neutrone e la formalizzazione del modello corrente di nucleo, i due concetti sono, dal nostro punto di vista, ancora molto opachi e parzialmente sovrapponibili. Nel 1914 Frederick Soddy pubblica un lavoro sui “radioelementi chimicamente inseparabili” nel quale conferma l’ipotesi dell’esistenza di atomi dello stesso elemento con diversi pesi atomici, aperta dalle ricerche di B. B. Boltwood, di E. Rutherford e di altri sui decadimenti radioattivi.<sup>6</sup> Viene quindi annunciata ufficialmente l’esistenza di atomi diversi che occupano lo stesso (isos) posto (topos) nella tavola periodica. Bisogna però evidenziare come questo lavoro, derivante da studi sui decadimenti nucleari, sia riferito agli elementi radioattivi, elementi molto pesanti e che da più di quindici anni si sono rivelati dotati di proprietà così inusuali da rendere tutt’altro che scontata l’estensione del concetto di isotopia agli elementi leggeri. Nonostante questo ostacolo conoscitivo Soddy, ed evidentemente anche Aston, sono favorevoli a questa possibilità.

La guerra interrompe la collaborazione fra Thomson e Aston che torna a fare il chimico, lavorando nei laboratori della RAF a Farnborough, ma senza interrompere del tutto la linea di ricerca intrapresa. Dopo la guerra Aston torna definitivamente a Cambridge e riprende gli studi sulla separazione del neon. Ben presto si convince che l’unica possibilità di separare le masse 20 e 22 in maniera soddisfacente, e quindi provare l’esistenza di due isotopi, consista nell’approfondire il metodo dei raggi positivi. L’articolo fondante è quello spedito al *Philosophical Magazine* nell’agosto 1919,<sup>7</sup> dopo una forzata interruzione dovuta alla guerra, con il quale viene presentata una versione più evoluta dell’apparecchio a raggi positivi di J. J. Thomson. Si tratta di uno dei primi veri spettrografi di massa, che permetterà ad Aston di provare definitivamente che le masse 20 e 22 sono due isotopi del neon.

### **1.1 Il primo spettrografo di massa di Aston (1919-1925) e la Whole Number Rule**

L’articolo fondamentale dell’agosto 1919 si apre con la descrizione del principio di funzionamento e dei limiti dell’apparecchio a raggi positivi di J. J. Thomson. La separazione delle particelle cariche positivamente è dovuta alla duplice azione di un campo elettrico ed uno magnetico, paralleli. Il primo origina uno “spettro elettrico” deflettendo le particelle cariche in proporzione al rapporto  $e/mv^2$ , il secondo genera uno “spettro magnetico” con deflessioni proporzionali a  $e/mv$  (le virgolette sono dello stesso Aston). Questa doppia separazione origina (su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica) delle parabole, una per ogni dato rapporto  $e/m$ . Lo strumento, come lo stesso Aston ammette, è ottimo per valutazioni generali, ma non utilizzabile per applicazioni che richiedano precisione e potere separatore elevati. Per ottenere tracce sottili, e quindi misure precise, Aston modifica il sistema di canali e fenditure che convoglia le particelle, ma la soluzione davvero innovatrice è quella al problema dell’intensificazione dei segnali raccolti. Deviando, per mezzo di un campo magnetico opportunamente orientato, le particelle cariche nello stesso piano, ma nel verso opposto rispetto alla deviazione dovuta al campo elettrico, si ottiene che tutte le particelle di uguale massa e differente velocità, che con il metodo di Thomson originavano un arco di parabola, siano in questo modo focalizzate in un punto (in realtà una piccola riga). Vale a dire che si ottiene, sulla consueta lastra fotografica, uno spettro di particelle separate esclusivamente in base alla massa. Nel

<sup>5</sup> Risulterà poi essere idrogeno triatomico,  $H_3^+$ , una molecola-ione che è tuttora di grande interesse teorico e sperimentale; si veda: B. McCall, Laboratory and Observational Spectroscopy of  $H_3^+$ , 7 ottobre 1996, <http://fermi.uchicago.edu/~bjmccall/prospectus/paper.html#dempster> (ultimo accesso 30 novembre 2001).

<sup>6</sup> M. Mladjenovic, The History of Early Nuclear Physics (1896-1931), Singapore: World Scientific, 1992, pp. 109-130.

<sup>7</sup> F. W. Aston, “A positive ray spectrograph”, *Phil. Mag.*, 38, pp. 707-714 (1919).

titolo dell'articolo compare il termine *spectrograph*, termine con cui Aston si svincola dalla notazione 'raggi positivi' e conferisce alle sue innovazioni la dignità di nuova tecnica. La scelta del termine *spectrograph* è supportata dall'analogia tra la 'focalizzazione' del suo strumento e quella delle lenti, cosa che lo stesso Aston ha cura di mettere in evidenza. Quando questa comunicazione viene spedita lo strumento non è stato ancora del tutto costruito, in ogni modo Aston afferma che si propone di chiarire al di là di ogni disputa "la composizione del Neon atmosferico – elemento o miscela isotopica –".<sup>8</sup>

L'anno successivo compare, sempre sul *Philosophical Magazine*, un ulteriore articolo<sup>9</sup> (è in questo testo che compare la notazione *Mass-spectra*) che contiene la descrizione dei dettagli tecnici dell'apparecchio, questa volta completamente costruito, e i primi risultati. Lo spettrografo permette di separare linee di masse differenti di 1 su 130, con un'incertezza di una parte su 1000. Grazie a questi parametri Aston riesce finalmente a provare in modo definitivo come il neon sia costituito da due isotopi di massa 20 e 22 (è presente anche, ma come dubbia, l'indicazione di un terzo isotopo di massa 21). Un'anticipazione di questo risultato era stata pubblicata in una breve nota apparsa su *Nature* il 27 novembre 1919.<sup>10</sup> Questa interpretazione è supportata dal riconoscimento della complessità di molti altri elementi: il cloro risulta costituito da due isotopi di massa 35 e 37 e, forse, da un terzo di massa 39, l'argo dalle masse 36 e 40, il boro dagli isotopi 10 e 11, il silicio da 28, 29 e forse 30, il bromo, che avendo peso intero (80) ci si attende 'puro'<sup>11</sup> risulta essere una miscela di isotopi 79 e 81 nella stessa quantità, per il kripto vengono riconosciuti non meno di sei isotopi diversi, per lo xeno cinque, il mercurio è sicuramente composito, ma le linee non sono ben risolte. Ossigeno, carbonio, fluoro, fosforo, arsenico, idrogeno, elio e azoto appaiono invece semplici, sullo zolfo persiste l'incertezza.<sup>12</sup> Molti di questi risultati risulteranno poi non corretti, ma il loro valore globale è comunque notevole. È evidente che una simile serie di risultati non può essere spiegata con la scoperta di decine di nuovi elementi e la tesi di Aston si afferma decisamente.

La 'comparsa' di tutti questi nuovi isotopi rende necessaria l'introduzione di una nomenclatura. Aston propone di apporre un apice sulla destra del simbolo dell'elemento per specificare l'isotopo e aggiunge:

"Questo sistema è reso ragionevole dal fatto che le masse dei costituenti degli elementi misti si sono finora rivelate numeri interi sulla scala utilizzata."<sup>13</sup>

I risultati ottenuti con questo primo spettrografo varranno al ricercatore inglese l'assegnazione del Premio Nobel per la chimica nel 1922. È significativo che la Commissione Nobel assegni il premio del 1921 a Soddy e quello dell'anno successivo ad Aston. Il campo di indagini aperto dal primo e universalizzato dal secondo costituisce una svolta profonda nella concezione della materia: viene a cadere una parte della definizione che Dalton aveva dato di atomo all'inizio dell'Ottocento. I diversi atomi di uno stesso elemento sono sì simili fra loro e hanno lo stesso comportamento chimico, ma non hanno necessariamente lo stesso peso. La conseguenza più rilevante del lavoro dei due scienziati è che i pesi atomici degli elementi possono essere frazionari, ma solo in quanto media dei pesi di una miscela di isotopi di diversa massa, mentre ogni singolo atomo ha peso intero (sulla scala O = 16). È la conferma della validità della *Whole Number Rule*, la legge del numero intero. Anche questo risultato, discusso nell'articolo del 1920 al *Philosophical Magazine* è anticipato brevemente su *Nature*, sul

---

<sup>8</sup> Ib., p. 713.

<sup>9</sup> F. W. Aston, "The mass-spectra of chemical elements", *Phil. Mag.*, 39, pp. 611-625 (1920).

<sup>10</sup> F. W. Aston, "Neon", *Nature*, 104, p. 334 (1919).

<sup>11</sup> Come ricorda Aston le notazioni pure e mixed sono proposte da F. A. Paneth.

<sup>12</sup> Questi risultati, ripresi in parte nella nota del 1920 sul *Philosophical Magazine*, compaiono in brevi comunicazioni su *Nature*, fra il 1919 e il 1920.

<sup>13</sup> Rif. 9, p. 619.

numero del 18 dicembre 1919.<sup>14</sup> Come Aston si affretta a precisare non è detto che “la legge del numero intero sia valida con esattezza matematica”,<sup>15</sup> ma questi primi dati parrebbero confermarla, almeno entro l’ordine di precisione raggiunto. Ne risulta evidentemente che tutti i nuclei atomici sono costituiti da una medesima unità fondamentale, una sostanza primitiva comune a tutte le sostanze. Nel 1921 Aston concluderà una conferenza con le seguenti parole:

“I risultati che vi ho proposto questa sera si trovano al confine tra fisica e chimica, e sebbene come chimico io veda con un certo sgomento la possibilità di diciotto differenti cloruri di mercurio, come fisico è un grande sollievo scoprire che la Natura impiega in ultima approssimazione mattoni uniformi nelle sue operazioni di costruzione degli elementi.”<sup>16</sup>

Questa concezione di grande fascino ed eleganza è riemersa ripetutamente nella storia della filosofia e della scienza, ma l’evidenza dell’esistenza di pesi atomici frazionari aveva portato alla sua necessaria esclusione. Come molti altri scienziati del tempo Aston condivide l’idea che le unità fondamentali siano protoni ed elettroni o particelle alfa: “È possibile sia che i nuclei degli elementi pesanti si formino direttamente dalle cariche [protoni ed elettroni] [...] sia che da principio si costituiscano gli atomi di elio per unirsi in seguito”.<sup>17</sup> Benché verso la metà del citato articolo del 1920 Aston affermi che “l’attesa regola del numero intero e la legge di additività sono valide al limite dell’accuratezza”<sup>18</sup> poche pagine dopo riporta come peso atomico dell’idrogeno 1,008 (“determinato con accuratezza con metodi chimici”), che pure è risultato essere un elemento ‘puro’. La massa dell’idrogeno molecolare risulta esattamente doppia di quella dell’atomo, mentre l’elio risulta più leggero di due molecole di H<sub>2</sub>. Ne deriva quindi per l’idrogeno uno scarto di circa l’1% da un numero intero, il che potrebbe essere spiegato con la perdita di massa, per i nuclei più complessi, dovuta alla vicinanza di particelle cariche all’interno di questi, in sostanza essere dovuta alla formazione di legami subnucleari. Aston afferma decisamente che:

“La teoria elettromagnetica asserisce che le masse non sono generalmente additive, ma solo quando le cariche sono relativamente distanti una dall’altra. Questo è sicuramente il caso quando le molecole H<sub>2</sub> e H<sub>3</sub> sono formate da H<sub>1</sub>. [...] Nel caso dell’elio, dello standard ossigeno e di tutti gli altri elementi, questo non è più valido, essendo i loro nuclei composti da particelle ed elettroni impacchettati insieme ed estremamente vicini. Le masse di queste strutture non saranno esattamente la somma delle masse dei loro costituenti ma probabilmente meno, così che l’unità di massa sulla scala scelta sarà inferiore a quella di un singolo atomo di idrogeno”.<sup>19</sup>

La misura delle piccole deviazioni che il peso dei diversi isotopi presenta rispetto al numero intero, deviazione dovuta all’energia necessaria per tenere insieme i nuclei atomici, permette di indagare la costituzione dei nuclei stessi. Un nuovo miglioramento di prestazioni è richiesto per questa questione cruciale e per poter separare le linee spettrali di elementi più pesanti, Aston avvia quindi la costruzione di un secondo strumento.

Il secondo spettrografo del Cavendish non sarà pronto fino al 1925, nel frattempo prosegue il lavoro con il primo. Con questo vengono determinate le costituzioni isotopiche di più di 50 elementi, inizialmente non metalli e metalloidi, essendo la generazione dei raggi positivi limitata agli elementi o composti gassosi, in seguito, dopo vari tentativi effettuati con archi elettrici sotto vuoto spinto, anodi

---

<sup>14</sup> F. W. Aston, “The constitution of the element”, *Nature*, 104, p. 393 (1919).

<sup>15</sup> Rif. 9, p. 624.

<sup>16</sup> F. W. Aston, “Mass-spectra and atomic weight”, *J. Chem. Soc.*, 119, pp. 677-687 (1921). Cit. a p. 687.

<sup>17</sup> Rif. 3, p. 126.

<sup>18</sup> Rif. 9, p. 619. Aston parla di ‘accuratezza’ riferendosi al numero di cifre significative di unità di massa atomica che è in grado di misurare. I chimici sono molto sensibili a questo proposito; per il lettore contemporaneo il termine va tradotto con ‘precisione’. La stessa ‘variazione semantica’ si ritroverà più oltre.

<sup>19</sup> Ib, p. 625. Si può notare che anche questa spiegazione era stata anticipata da Harkins e Wilson

riscaldati, anodi misti di grafite e alogenuri metallici, sistemati “in ogni sorta di posizione”,<sup>20</sup> l'applicazione della tecnica viene estesa ai metalli, anche pesanti (germanio, rame, stronzio, cobalto, scandio, manganese, gallio, vanadio, cromo, titanio, argento e yttrio). Tutto questo lavoro viene portato a termine nonostante la “completa ignoranza del meccanismo di scarica, che è probabilmente molto complesso”.<sup>21</sup> Viene anche perseguita, ma senza risultato, un' “opportunità unica”.<sup>22</sup> la determinazione del peso atomico dell'afnio, recentemente scoperto, non ancora portata a termine con mezzi chimici.

## **1.2 Il secondo spettrografo di massa di Aston (1925-1932) e la packing fraction**

Nel 1927, cinque anni dopo il premio Nobel, Aston rende noti i dati ottenuti con un secondo e più potente strumento. Il nostro chimico fisico sceglie un'occasione solenne, e cioè la Bakerian Lecture tenuta davanti alla Royal Society. Ne risulterà un contributo che sarà citato innumerevoli volte, nei più diversi contesti della fisica atomica e della fisica molecolare.

Il principio di funzionamento dello spettrografo resta immutato, ma alcuni accorgimenti strutturali derivati dall'esperienza accumulata sul primo strumento permettono di aumentarne notevolmente la risoluzione e la precisione. Raddoppiando gli angoli di deviazione dovuti ai campi elettrico e magnetico, costruendo delle fenditure ancora più sottili, migliorando il livello di vuoto raggiunto e perfezionando la misura delle distanze fra le linee spettrali sulle lastre si giunge ad un grado di precisione di 1 su 10000, e si incrementa il potere risolvente di cinque volte, raggiungendo il livello di 1 su 600. Con le possibilità aperte da questi parametri Aston prova definitivamente le deviazioni dalla *Whole Number Rule* e le misura. Diviene inoltre possibile separare le linee di massa anche dei “più pesanti elementi conosciuti”.<sup>23</sup> Nella Bakerian Lecture è riportata la scoperta di nuovi isotopi dello zolfo e dello stagno, è confermata l'esistenza di due isotopi dello xeno, e viene presentata la composizione isotopica del mercurio, risultato importante perché le molteplici linee dovute a questo elemento forniscono un punto di riferimento anche nella zona delle masse alte. Oltre alle fondamentali variazioni, ricordate sopra, introdotte in questo secondo strumento, molte altre modifiche di varia entità contribuiscono ad un miglioramento delle prestazioni e alla semplicità di manutenzione, queste vengono descritte accuratamente per diverse pagine, ma pare fuori luogo riportarle qui. Diremo solo, per la rilevanza che avrà in seguito questo punto, che durante la laboriosa messa a punto dello strumento Aston fu tentato di sostituire il metodo fotografico, che valutava su lastre la posizione e l'intensità dei raggi positivi, con il rilevamento delle cariche totali portate dagli ioni mediante un cilindro di Faraday, secondo una disposizione sperimentale già adottata da Thomson<sup>24</sup> e da Dempster (v. sezione 2). Prevalse l'opzione più 'conservatrice' di migliorare il metodo fotografico piuttosto che alterare notevolmente l'apparato, anche per motivi di 'disponibilità' immediata dello strumento, come chiarì lo stesso Aston in un successivo e importante contributo del 1929.<sup>25</sup>

Nella Bakerian Lecture con ottima scelta retorica i dati più fertili e le relative conclusioni sono

---

<sup>20</sup> F. W. Aston: “The mass-spectra of chemical elements - part V. Accelerated anode rays”, *Phil. Mag.*, **47**, pp. 385-400 (1924). Cit. alla p. 386.

<sup>21</sup> *Ib.*, p. 391.

<sup>22</sup> *Ib.*, p. 398.

<sup>23</sup> F. W. Aston, “A New Mass-Spectrograph and the Whole Number Rule”, *Proc. R. Soc.*, 115 A, pp. 487-514 (1927). Cit. alla p. 488.

<sup>24</sup> L. Cerruti, “A reasonable theory of chemical combination. Intenzioni, pratiche e proposte di J. J. Thomson, 1910-1923”, in: P. Tucci (a cura di), *Atti del XVIII Congresso di Storia della Fisica e dell'Astronomia*, Como: Celebrazioni Voltiane, 1999, pp. 109-133.

<sup>25</sup> F. W. Aston, “The Photometry of Mass-Spectra and the Atomic Weights of Krypton, Xenon and Mercury”, *Proc. R. Soc.*, 126 A, pp. 511-525 (1929-30).

riportati nella parte finale del contributo. Aston conferma definitivamente le deviazioni dalla legge del numero intero, e questa deviazione viene quantificata tramite la *packing fraction*, un'espressione della differenza della massa dell'isotopo rispetto al numero intero, divisa per la massa stessa, cioè il guadagno o la perdita di massa (rispetto all'ossigeno!) per protone. Questo valore è contemporaneamente una misura dell'energia necessaria alla separazione delle particelle subnucleari e quindi della stabilità dei nuclei. Il nostro chimico fisico descrive l'andamento della curva in funzione della massa nei termini che saranno ripresi da tutti gli Autori successivi: "Partendo dall'idrogeno con una grande *packing fraction* positiva la curva scende rapidamente, attraversa lo zero nella regione di numero di massa zero e affonda (*sinks*) a un valore minimo di circa -9 nella regione di numero di massa 80. Poi risale nuovamente e riattraversa la linea dello zero nella regione 200". Qui Aston lascia affiorare uno stupore 'da chimico': "non c'è nessuna marcata periodicità".<sup>26</sup> Questa distanza dalla fenomenologia chimica è ripresa anche oltre, quando discute del comportamento della *packing fraction* per gli atomi pesanti: "Non è ciò che ci saremmo aspettati se il nucleo avesse una struttura simile all'esterno dell'atomo, e possedesse una funzione periodica".<sup>27</sup> Aston considera la *packing fraction* una delle tre "costanti fondamentali di un atomo", insieme al numero atomico e al numero di massa. La sua importanza nella fisica del nucleo diventa inequivocabile se si esamina un caso cruciale:

"Il valore discriminante di questa informazione è subito chiaro, infatti se la *packing fraction* dell'atomo di elio non fosse stata maggiore di quella dell'atomo di ossigeno essa avrebbe escluso la possibilità che il nucleo di quest'ultimo fosse semplicemente costituito di quattro nuclei di elio, ovvero particelle alfa, immutati, perché non ci sarebbe stata perdita di energia, cioè difetto di massa".<sup>28</sup>

Aston è quindi consapevole che è questo dato sperimentale che 'regge' un modello di nucleo, anche soltanto discorsivo, in cui le particelle alfa possano mantenere una loro individualità, e di come questi dati e l'insieme di tutte queste osservazioni, per il momento non ancora organiche, saranno fondamentali per la determinazione della struttura dei nuclei. Un'apposita figura<sup>29</sup> evidenzia il dettaglio della zona delle masse molto basse dove si osservano comportamenti diversi fra elementi con numero atomico pari e elementi con numero atomico dispari. I primi hanno una frazione di impacchettamento minore, cioè una maggiore stabilità, questo concorda con i dati ottenuti da Rutherford e Chadwick che mostrano come, sotto il bombardamento di particelle alfa, i nuclei di massa dispari emettano protoni con maggiore facilità. Quindi, al momento, è la disponibilità di una grande abbondanza di dati con forti implicazioni conoscitive che consente di avanzare delle congetture sulla struttura della materia, permettendo di 'scegliere', fra i vari modelli proposti dai 'teorici', quello che meglio si adatta alle osservazioni sperimentali. Aston stesso avanza una proposta, "puramente illustrativa", di possibile struttura per i nuclei di massa dispari degli elementi leggeri:

"le masse dei nuclei di questi particolari atomi possono essere considerati costituiti di due parti distinte, una che cambia di una unità per ogni aumento nel numero di massa, ed un'altra, una piccola eccedenza (*excess*) che rimane costante. [...] possiamo immaginare che i nuclei di questi atomi consistano di un nocciolo centrale di massima solidità (*tightness*) di impacchettamento [...] circondato da, *let us say*, tre protoni o neutroni attaccati con una fermezza (*tightness*) [minore]".<sup>30</sup>

Come si vede nel 1927 a Cambridge si parlava già disinvoltamente di neutroni, d'altra parte questo richiamo all'ambiente di ricerca del Cavendish Laboratory è necessario perché il richiamo di Aston e di

---

<sup>26</sup> Rif. 23, p. 512.

<sup>27</sup> Ib., p. 513.

<sup>28</sup> Ib., p. 510.

<sup>29</sup> Ib., p. 511.

<sup>30</sup> Ib., p. 512.



Rutherford ai reciproci contributi è frequente. Nel febbraio del 1927 Rutherford aveva tenuto una Guthrie Lecture, in cui si era riferito più volte ai dati sperimentali e ai concetti teorici di Aston, e qui, nella Bakerian Lecture del giugno successivo, il nostro chimico-fisico fa proprio il modello 'semi-cristallino' proposto dal Direttore del Cavendish nella sua conferenza, trovando nell'andamento della curva della packing fraction la conferma sperimentale delle congetture di Rutherford: "il nucleo consiste di una parte interna di struttura «cristallina», uniforme, strettamente (*tightly*) legata, al di fuori della quale vi è un sistema più lasco (*looser*) di neutroni, protoni ed elettroni, che è tanto più complesso quanto più è pesante l'elemento".

## 2. Il contributo di Arthur Jeffrey Dempster (1886-1950)

Arthur Jeffrey Dempster (1886-1950) frequentò l'Università di Toronto, sua città natale. Fu uno studente brillantissimo in matematica e fisica, conseguendo il M.A. nel 1910, sotto la guida dello spettroscopista John McLennan. Dato che allora la Germania era ancora la punta più avanzata nelle scienze sperimentali andò a Wurzburg, dove si perfezionò nel laboratorio di Wilhelm Wien, noto studioso della legge di emissione del corpo nero e premio Nobel per la fisica nel 1911. Dempster rimase in Germania fino al 1914, quando con ottima scelta di tempo attraversò nuovamente l'Atlantico per proseguire i propri studi negli Stati Uniti. Con una borsa di studio dell'Università di Toronto cominciò a lavorare sotto la direzione di Robert Andrews Millikan presso il Ryerson Physical Laboratory di Chicago. L'istituzione di questo laboratorio risaliva al 1894, ed era dovuta ad una ricchissima donazione di uno dei tanti mecenati che hanno favorito lo sviluppo della ricerca negli Stati Uniti. L'investimento complessivo nel laboratorio, al momento dell'inaugurazione superava i 200.000 dollari, e ne fu messo a capo A.A. Michelson, che nel 1907 vinse il primo Nobel assegnato ad uno scienziato americano. La direzione di Michelson segnò il destino del Ryerson Laboratory, e quindi anche quello di Dempster. Infatti Michelson e, dopo di lui, Millikan indirizzarono la ricerca nel campo della fisica di base, e più in particolare nella determinazione delle costanti fondamentali.<sup>31</sup> È in questo ambito di ricerca che nel 1916 Dempster ottenne il dottorato in fisica all'Università di Chicago, sede dove svolse l'intera carriera. Presso il Ryerson Laboratory Dempster costruì il suo primo strumento nel 1915, sul modello di quello utilizzato da J.J. Thomson per l'analisi dei raggi positivi. Con questo apparecchio sviluppò la sua tesi di dottorato, i cui esiti furono inviati per la pubblicazione sul *Philosophical Magazine* dallo stesso Millikan.<sup>32</sup> Subito dopo però si rivolse ad un altro tipo di strumento, che perfezionato più volte gli diede ottimi risultati e che pure discuteremo in questa sezione. Al momento dell'intervento degli Stati Uniti nella prima guerra mondiale Dempster si arruolò nel Signal Corps dell'esercito. Dislocato in Francia partecipò alle ricerche sull'avvistamento degli aerei mediante il rilevamento dell'emissione infrarossa. L'apparato era stato messo a punto da Samuel O. Hoffman e da altri ufficiali del Signal Corps e dell' Air Service, assegnati al lavoro di ricerca nel laboratorio di fisica della Columbia University di New York. Lo strumento, che pure era sensibile ai movimenti di un singolo fante, non risultò applicabile al rilevamento degli aerei e il rapporto di Dempster fu negativo.<sup>33</sup> Non appena terminato il dottorato, fin dal 1917, il nostro fisico era entrato a far

---

<sup>31</sup> Si può ricordare che il Ryerson Laboratory fu una delle sedi del progetto Manhattan, e che vi lavorarono Enrico Fermi e Ugo Fano.

<sup>32</sup> A.J. Dempster, "The Ionization and Dissociation of hydrogen Molecules and the Formation of H<sub>3</sub>", *Phil. Mag.*, **31**, pp. 438-443 (1916).

<sup>33</sup> 2nd Lt. A. J. Dempster, "Tests on the Hoffman Apparatus", *Report, Headquarters, A.E.F. Office of the Chief Signal Officer, Research Div.*, Dec. 23, 1919; cit. da: <http://www.infoage.org/Dav-1-ch2.html>. (ultimo accesso 30 novembre 2001)

parte del corpo docente dell'Università di Chicago, e nel 1927 aveva coronato la propria carriera diventando *full professor*.

Al di là degli scarni cenni biografici<sup>34</sup> e dello stretto ambito strumentale che ci interessa, Dempster può essere ricordato come un ottimo fisico sperimentale. Una delle sue ricerche che ebbero risonanza anche sulla stampa non specializzata fu realizzata nel 1929, due anni dopo la dimostrazione della natura ondulatoria degli elettroni da parte di due fisici di New York, C. J. Davisson e L. H. Germer. In una comunicazione presentata alla American Physical Society Dempster dimostrò di avere ottenuto la diffrazione di un fascio di protoni. L'esperienza del fisico di Chicago, condotta con 'atomi', fu premiata dalla American Association for the Advancement of Science con il notevole premio di 1.000 dollari.<sup>35</sup> Tuttavia ciò che consolidò il nome di Dempster per gli storici della scienza fu la scoperta di un isotopo dell'uranio,<sup>36</sup> il fatale <sup>235</sup>U, avvenuta con uno strumento alla cui messa a punto nel 1935 avevano contribuito innovazioni introdotte da Kenneth T. Bainbridge negli Stati Uniti, e da J. H. E. Mattauch in Austria.<sup>37</sup>

Tornando ora agli inizi delle ricerche di Dempster, si trovano alcuni punti notevoli anche nel primo lavoro pubblicato sul *Philosophical Magazine*. La scelta della rivista risulta immediatamente chiarita dallo stesso titolo: "La ionizzazione e dissociazione delle molecole di idrogeno e la formazione di H<sub>3</sub>". Infatti il breve articolo è tutto dedicato all'insolita specie di massa 3, individuata per la prima volta da Thomson e da lui ritenuta stabile. L'interesse del grande fisico inglese per questa 'specie', era legato anche ad una serie di riflessioni teoriche che lo portavano a connettere i pesi atomici degli elementi a semplici serie aritmetiche ( $4n$  e  $4n + 3$ );<sup>38</sup> era quindi significativo acquisire nuovi dati sulla stabilità di questa specie, molecola o atomo che fosse. Nell'articolo Dempster non si sofferma sugli aspetti strumentali, in quanto lascia intendere che si tratta di una replica del metodo di Thomson: "Ciascun costituente dei raggi è portato in una curva parabolica, e, aumentando il campo magnetico, le diverse parabole sono fatte cadere sulla fenditura [S]. Quando questo avviene le particelle cariche passano attraverso S e rilasciano le loro cariche alla camera di Faraday".<sup>39</sup> Lo strumento del Ryerson Physical Laboratory conteneva comunque una innovazione, perché impiega per ionizzare l'idrogeno un fascio di elettroni emesso da "un catodo Wehnelt". Il giovane fisico canadese non spende altre parole per descrivere questo particolare tipo di catodo, inventato nel 1903 dal fisico tedesco Arthur Wehnelt (1871-1944). Si trattava di un filamento di platino ricoperto di ossido di calcio, introdotto da Wehnelt nel 1903, mentre lavorava sui raggi catodici, ma da lui stesso applicato immediatamente nella tecnologia del telegrafo senza fili, allora in rapidissima evoluzione, con l'invenzione del diodo, brevettato, sempre da Wehnelt, nel 1904.<sup>40</sup> Dempster sottolinea numerosi vantaggi sperimentali che derivano dall'uso del catodo Wehnelt, in particolare che si possono utilizzare bassi potenziali di accelerazione fra catodo e anodo, che la pressione del gas può essere ridotta a piacere, e - fatto

---

<sup>34</sup> Cfr.: *Encyclopædia Britannica* alla pagina: <http://www.britannica.com/seo/a/arthur-jeffrey-dempster> (ultimo accesso 30 novembre 2001); "Obituary", *The New York Times*, 12 marzo 1950, letto in:

<http://www.nytimes.com/learning/general/onthisday/bday/0814.html> (ultimo accesso 30 novembre 2001).

<sup>35</sup> "Proof protons act like waves wins physicist AAAS \$1,000 prize", *Science News-Letter. The Weekly Summary of Current Science*, fascicolo dell'11 gennaio 1930; alla pagina: <http://www.sciencenews.org/20000115/timeline.asp> (ultimo accesso 30 novembre 2001).

<sup>36</sup> A. J. Dempster, "Isotopic Constitution of Uranium", *Nature*, **136**, p. 180 (1935).

<sup>37</sup> J. B. Hoag, S. A. Korff, *Electron and Nuclear Physics*, New York: Van Nostrand, 1948, p. 237.

<sup>38</sup> L. Cerruti, "A reasonable theory of chemical combination. Intenzioni, pratiche e proposte di J.J. Thomson, 1910-1923", in: P. Tucci (a cura di), *Atti del XVIII Congresso di Storia della Fisica e dell'Astronomia*, Como: Celebrazioni Voltiane, 1999, pp. 109-133.

<sup>39</sup> Rif. 32, p. 439; la 'camera di Faraday' non è altro che il 'cilindro di Faraday', già impiegato da Thomson.

<sup>40</sup> Per maggior chiarezza, e dato che il nome di Wehnelt viene attribuito tuttora a diversi apparati usati nell'ottica elettronica, si è ritenuto opportuno estendere il cenno di Dempster; cfr. <http://www.kbtext.de/wehnelt.htm> (ultimo accesso 30 novembre 2001).

importante - che può essere variata senza senza cambiare il potenziale. Qui si può ricordare che nella storia della spettrometria di massa a Dempster viene attribuita l'invenzione della sorgente ad impatto elettronico, che ionizza molecole di sostanze volatili con un fascio di elettroni provenienti da un filamento incandescente.<sup>41</sup>

I dati sperimentali sono esposti da Dempster in tre grandi figure, che enfatizzano la perfetta risoluzione delle bande da riferire alle specie  $H$ ,  $H_2$  e  $H_3$ . Nelle conclusioni il fisico canadese si riferisce sia al suo maestro Millikan, sia a Thomson. Per Millikan si tratta della conferma di quanto da lui affermato in seguito agli "esperimenti con le gocce d'olio", che "la ionizzazione dei gas prodotta con raggi beta o con raggi X consiste nel distacco da una molecola neutra di una singola particella elementare".<sup>42</sup> In riferimento alle ricerche di Thomson, Dempster afferma che "I risultati mostrano anche che  $H_3$  non può essere considerato un gas stabile, ma che è un complesso temporaneo formato solo quando l'idrogeno è in uno stato dissociato".<sup>43</sup>

L'esordio di Dempster fu quindi di un certo rilievo, in particolare per aver bene indentificato la natura molecolare di  $H_3$ , una specie che interessa tuttora i chimici dal punto di vista della sua notevolissima struttura elettronica, ma certamente fu il suo successivo contributo ad aprire un nuovo 'stile strumentale' nell'ambito della spettrometria di massa. Come recita il titolo dell'articolo si tratta di "Un nuovo metodo di analisi dei raggi positivi", inviato alla *Physical Review* nell'ottobre 1917, quando Dempster si apprestava a raggiungere le retrovie del fronte francese. La prospettiva tra passato e futuro in cui si collocava il trentunenne fisico è ben descritta nelle conclusioni del lavoro, che vale la pena di riportare integralmente:

"Gli esperimenti su descritti riguardano principalmente lo sviluppo del metodo, e sono pubblicati ora solo perché chi scrive ritiene che per qualche tempo si dovrà dedicare ad altri impegni.

Chi scrive desidera esprimere il proprio apprezzamento per la gentilezza del Professor Michelson e del Professor Millikan nel mettere a sua disposizione le attrezzature del laboratorio e nel fornirgli ogni possibile assistenza".<sup>44</sup>

Al di là della formalità dei ringraziamenti al Direttore del Laboratorio Michelson e al proprio maestro, Millikan, dobbiamo cogliere che Dempster si collocava 'obliquamente' nella linea di ricerca tracciata ormai molti anni prima da Michelson, quando nel discorso inaugurale del Ryerson Physical Laboratory aveva affermato:

"I più importanti fatti e le leggi fondamentali della scienza fisica sono stati tutti scoperti, e sono ora così ben stabiliti che è estremamente remota la possibilità che essi siano mai rimpiazzati da nuove scoperte. [...] Le nostre future scoperte si devono cercare nella sesta cifra decimale".<sup>45</sup>

Questa citazione è stata spesso ripresa per indicare quanto i contemporanei siano talvolta lontani dalla percezione dell'instabilità del sistema di conoscenze scientifiche.<sup>46</sup> Pronunciata nel 1894 questa *end of physics* fu seguita dalla scoperta dei raggi X (1895), della radioattività (1896), e dell'elettrone (1897). In realtà Michelson aveva una parte di ragione quando riteneva che importanti novità sarebbero emerse da misure sempre più precise. Le ricerche di spettrometria di massa trasformarono la 'battuta' di Michelson in una regola metodologica.

---

<sup>41</sup> S. Borman, "A Brief History of Mass Spectrometry Instrumentation", articolo del 26 maggio 1998, URL: <http://masspec.scripps.edu/Hist-ms.htm> (ultimo accesso 30 novembre 2001).

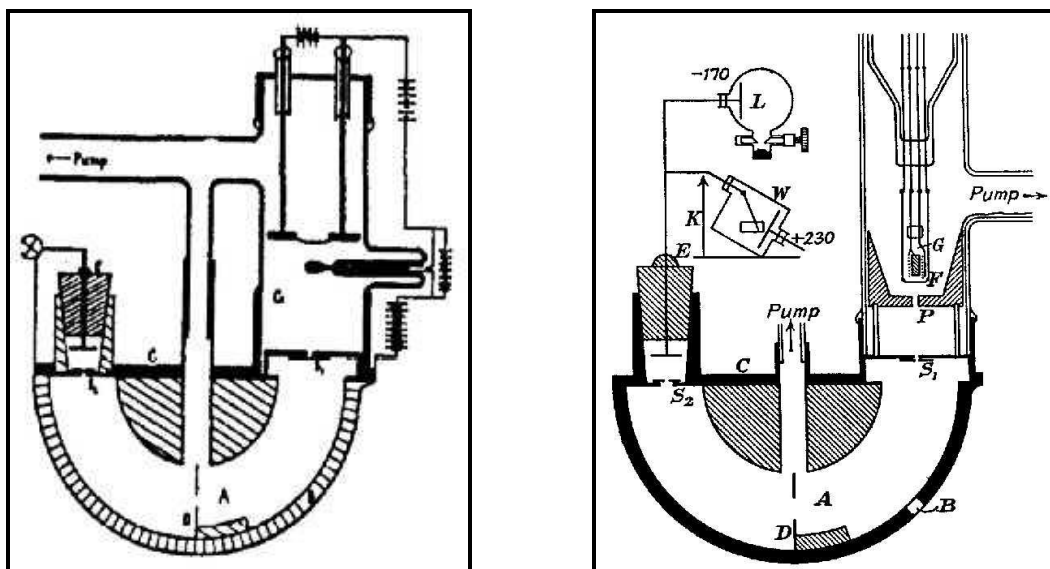
<sup>42</sup> Rif. 32, p. 441.

<sup>43</sup> Rif. 32, p. 442.

<sup>44</sup> A. J. Dempster, "A New Method of Positive Ray Analysis", *Phys. Rev.*, **11**, pp. 316-325 (1918), alla p. 325.

<sup>45</sup> Cit. da: [http://www.chara.gsu.edu/~gudehus/Quotations/quotations\\_lmn.html](http://www.chara.gsu.edu/~gudehus/Quotations/quotations_lmn.html) (ultimo accesso 3 dicembre 2001).

<sup>46</sup> Sottolineiamo che ci si riferisce al sistema di conoscenze, e non ad uno specifico settore di 'fatti' interpretati.



**Figura 1**

**Due diverse configurazioni del primo strumento di Dempster, 1918 (a sinistra)<sup>47</sup> e 1922 (a destra)<sup>48</sup>**

Il principio secondo cui nello spettrometro di Dempster sono focalizzati gli ioni viene fatto risalire da Mladjenovic alle ricerche di J. Danysz, che fra l'agosto e il novembre 1911 ottenne, nel laboratorio parigino di Curie, i primi spettri di raggi  $\beta$  da diverse sorgenti radioattive.<sup>49</sup> In realtà Dempster si richiama al metodo utilizzato nel 1907 dal fisico tedesco A. Classen nel determinare il rapporto  $e/m$  per gli elettroni: "Il metodo è essenzialmente identico a quello usato da Classen [...] Le particelle cariche [provenienti] da qualche sorgente passano attraverso una differenza di potenziale definita. Uno stretto fascio (*bundle*) è separato da una fenditura e piegato in un semicerchio da un forte campo magnetico; i raggi poi passano attraverso una seconda fenditura e cadono su una piastra connessa ad un elettrometro".<sup>50</sup> Le traiettorie degli ioni avvenivano fra due piastre di ferro dello spessore di 2,8 cm e di 13 cm di diametro, separate di 4 mm. I "raggi" erano ottenuti scaldando sali posti su strisce di platino, o bombardando i sali potevano essere riscaldati dallo stesso bombardamento elettronico o scaldati indipendentemente.

Per quanto riguarda i dati sperimentali si tratta di un lavoro esplicitamente preliminare, destinato a calibrare i picchi per alcuni ioni (sodio, potassio, idrogeno). In seguito il rapporto dei differenti pesi atomici si sarebbe trovato semplicemente tenendo costante il campo magnetico, e misurando il rapporto dei potenziali per cui le traiettorie degli ioni avessero avuto lo stesso raggio di curvatura. Si dovevano inoltre determinare le prestazioni dello strumento, fra cui il potere risolutivo, che viene indicato nella forma  $\Delta m/m=1/100$ , da confrontare con quello denunciato da Aston che era di differenze di pesi molecolari di una parte su sedici.

<sup>47</sup> A. J. Dempster, "A New Method of Positive Ray Analysis", *Phys. Rev.*, **11**, (1918), p. 317.

<sup>48</sup> A. J. Dempster, "Positive-Ray Analysis of Potassium, Calcium and Zinc", *Phys. Rev.*, **20**, (1922), p. 634.

<sup>49</sup> M. Mladjenovic, *The History of Early Nuclear Physics (1896-1931)*, Singapore: World Scientific, 1992, p. 177 e 99-100.

<sup>50</sup> Rif. 44, p. 316.

L'articolo di Dempster che abbiamo appena citato fu pubblicato nell'aprile 1918, il successivo, più importante da nostro punto di vista, apparve nel dicembre 1921, dopo più di tre anni e mezzo.<sup>51</sup> Questo articolo considera la composizione isotopica di litio e magnesio; per quest'ultimo elemento la scoperta della presenza di isotopi era stata annunciata dal fisico americano fin dal dicembre 1920, con una nota su *Science*.<sup>52</sup> Lo strumento è stato notevolmente modificato. La sorgente è divenuta assai più complessa e controllabile, perché un aspetto critico del metodo proposto dal fisico americano è che gli ioni devono essere generati con una velocità trascurabile rispetto a quella impressa dal potenziale accelerante.<sup>53</sup> Anche la misura della carica generata dagli ioni è stata migliorata, passando dall'uso di un elettrometro a quadranti ad un elettroscopio di Wilson. Sia la nuova sorgente, sia il funzionamento dell'elettroscopio sono descritti minutamente dal fisico americano.<sup>54</sup> Sul piano delle determinazioni sperimentali è data la composizione isotopica del litio e del magnesio, ma è anche il contesto teorico all'interno del quale si collocano le misure che sta cambiando. Da tempo la presenza di isotopi in elementi non radioattivi non è più una novità, e Dempster viene a conoscenza delle congetture di Harkins sulla costituzione dei nuclei atomici solo dopo la correzione delle prime bozze, così che il riferimento alle implicazioni teoriche è pubblicato con un paio di grossolani errori di stampa: "Non si considera qui l'incidenza (*bea-ring*) di questi e di altri risultati sperimentali sulle teorie generali e le speculazioni a proposito della struttura atomica (*atomic*), perché l'argomento è stato discusso a lungo da altri autori in diversi articoli recenti".<sup>55</sup>

Il terzo articolo di Dempster che qui ci interessa fu pubblicato un anno dopo il precedente, nel dicembre 1922. Esso riguarda la determinazione della composizione isotopica di potassio, calcio e zinco, e riporta la disposizione definitiva dello strumento (v. Figura 1, parte destra). Le difficoltà tecniche non sono superate, e sono presentate non senza contraddizioni. La sezione dell'articolo a proposito degli esperimenti sul calcio inizia con queste parole: "Si è trovato che il calcio metallico è particolarmente adatto a questo tipo di analisi", e si conclude con un lungo periodo in cui sono elencate quattro "difficoltà" che ostacolano "misure accurate di intensità [...] indicative delle proporzioni relative degli isotopi dell'elemento"; almeno una di queste difficoltà sembra intrinseca al metodo e ineliminabile: "si deve considerare la possibilità che, come sembra sia nel caso del litio, le diverse componenti possano avere diverse velocità di evaporazione a differenti temperature e in condizioni diverse della superficie".<sup>56</sup> La questione è delicata, e viene ripresa nella discussione del potere risolutivo dello strumento: "Questa ampiezza ulteriore [della banda] è probabilmente dovuta nella sua interezza ad una mancanza di omogeneità nella velocità dei raggi".<sup>57</sup> L'attenzione dell'Autore sull'accuratezza dei risultati va oltre quella usuale di un fisico sperimentale, perché ormai si va consolidando nell'ambito conoscitivo della spettrometria di massa il problema del "rapporto fra i componenti isotopici e i pesi atomici". E secondo il parere di Dempster "una determinazione affidabile delle proporzioni di tutti gli isotopi di un elemento mediante misure con i raggi positivi dovrebbe permettere di trarre conclusioni sull'esistenza o l'assenza di un *packing effect*, ovvero di una leggera divergenza del peso atomico da un valore intero". Tuttavia, considerando i propri dati, Dempster può

<sup>51</sup> In quell'anno 1921 Millikan ebbe il premio Nobel per la fisica.

<sup>52</sup> F.W. Aston, *Mass-Spectra and Isotopes*, London: Arnold, 1933, p. 114.

<sup>53</sup> *Ib.*, p. 29.

<sup>54</sup> A. J. Dempster, "Positive Ray Analysis of Lithium and Magnesium", *Phys. Rev.*, **18**, pp. 415-422 (1921), alle pp. 416-417.

<sup>55</sup> *Ib.*, p. 422. Dempster indica un solo autore, il chimico W. D. Harkins, e due suoi articoli, apparsi sulla *Physical Review* nel febbraio 1920 e sul *Philosophical Magazine* nel settembre 1921. L'articolo di Dempster è datato "Ryverson Physical Laboratory, 2 giugno 1921". Un'ampia disamina dei lavori di Harkins si trova in: (a) G. Bruzzaniti, *Dal segno al nucleo. Saggio sulle origini della fisica nucleare*, Torino: Bollati Boringhieri, 1993, pp. 187 e sg.

<sup>56</sup> A. J. Dempster, "Positive-Ray Analysis of Potassium, Calcium and Zinc", *Phys. Rev.*, **20**, pp. 631-638 (1922), p. 634.

<sup>57</sup> *Ib.*, p. 638.

concludere solo con un rinvio: "Più attente (*careful*) misure dei rapporti di intensità saranno tuttavia necessarie prima che possano avere qualche peso conclusioni di questa natura".<sup>58</sup>

In realtà il nostro fisico lasciò ad altri (cioè ad Aston) l'incombenza di queste "più attente misure", e per più di un decennio si dedicò ad altri campi della fisica, così che quando Aston pubblicò nel 1933 il suo esaustivo *Mass-Spectra and Isotopes* poté citare di Dempster solo le ricerche dei tempi pionieristici della spettrometria di massa. Tuttavia lo straordinario impatto dei risultati di Aston sulla fisica del nucleo, la strumentazione eccellente messa a punto da Bainbridge, l'intreccio di problemi suscitato dalla scoperta degli isotopi dell'ossigeno e del deuterio rianimarono la curiosità di Dempster, che nel 1935 descrisse sui *Proceedings* dell'American Philosophical Society un nuovo strumento, che - secondo le parole di un osservatore inglese - era dedicato in particolare ad "ottenere ioni da elementi recalcitranti" mediante una scintilla ad alta frequenza fra elettrodi di metallo compatto in alto vuoto.<sup>59</sup> Seguendo l'esempio di Aston il fisico di Chicago utilizzò *Nature* per la pubblicazione dei risultati più rilevanti, così che la prestigiosa rivista inglese ricevette fra il 1935 e il 1936 non meno di sette note, il cui contenuto può essere agevolmente seguito con una lettura degli *Annual Reports on the Progress of Chemistry*.<sup>60</sup> Gli elementi 'recalcitranti' investigati da Dempster sono molti e includono platino, oro, tungsteno e stagno, ma come si è già accennato il risultato di maggiore rilievo, per l'immediata connessione con le serie radioattive, è la scoperta dell'isotopo 235 dell'uranio. Il primo annuncio fu dato nel 1935, ed indicava che il nuovo isotopo dava un segnale che era meno dell'1% di quello dovuto all'isotopo 238.<sup>61</sup> Fu questa stessa scoperta che spinse Dempster a perfezionare ulteriormente il suo strumento, e a realizzare un'ulteriore 'intersezione' fra la spettrometria di massa e le tecniche della fisica del nucleo. Lo studio delle reazioni nucleari si era enormemente esteso, in particolare dopo l'introduzione nel 1934 dell'uso di 'neutroni lenti' da parte del gruppo romano guidato da Fermi,<sup>62</sup> e la misura delle energie coinvolte nelle singole reazioni permetteva il calcolo delle masse dei nuclei coinvolti. In questo contesto, ancora una volta rinnovato dagli sviluppi sperimentali, Dempster poteva annunciare che le differenze di massa degli elementi pesanti potevano ora essere misurate in modo sufficientemente accurato da rivelare l'equivalente di massa dell'energia emessa nelle loro trasformazioni radioattive.<sup>63</sup> Tenendo conto della composizione isotopica dell'uranio - da lui stesso scoperta -, e calibrando la massa degli ioni doppiamente carichi con quella degli isotopi dello stagno (<sup>116</sup>Sn e <sup>119</sup>Sn) il fisico americano otteneva per il peso atomico dell'uranio il valore 238,028.<sup>64</sup> In fin dei conti, dopo 14 anni, Dempster evava mantenuto la promessa formulata nel 1922 di "più attente misure dei rapporti di intensità".

### 3. La scoperta degli isotopi dell'ossigeno e le sue conseguenze

A partire dal 1925 la 'invenzione' della meccanica quantistica da parte dei fisici teorici tedeschi e britannici portò, abbastanza rapidamente, ad una re-interpretazione di gran parte della fenomenologia atomico-molecolare. Alcuni episodi di questa re-interpretazione sono abbastanza noti per l'impatto

---

<sup>58</sup> *Ib.*, pp. 634-635.

<sup>59</sup> *Ann. Rep. 1935*, p. 15.

<sup>60</sup> Annotiamo che questo tipo di lettura degli *Annual Reports* ha un significato che va oltre l'ovvia 'comodità' degli storici, che trovano in sintesi quanto dovrebbero raccogliere con ben altra fatica sulle fonti originali. Infatti, non solo gli *Annual Reports* riportavano quanto si riteneva che interessasse la comunità chimica, ma nel caso dei risultati della spettrometria di massa questi venivano analizzati da due punti di vista. Essi infatti erano pertinenti sia al campo denominato "radioattività e fenomeni sub-atomici", sia a quello dei pesi atomici, e quindi erano trattati da due diversi specialisti.

<sup>61</sup> *Ann. Rep. 1935*, p. 16;

<sup>62</sup> E. Segrè, *Personaggi e scoperte nella fisica contemporanea*, Milano: Mondadori, 1976, pp. 201-202.

<sup>63</sup> *Ann. Rep. 1936*, p. 17; A. J. Dempster, "Mass Equivalent of the Energy in Radioactive Transformations", *Nature*, **138**, p. 201 (1936).

<sup>64</sup> A. J. Dempster, "Atomic Masses of Uranium and Thorium", *Nature*, **138**, p. 120 (1936).

immediato che ebbero sulle concezioni fondamentali dei chimici, a partire dall'anno 1927, quando Walter Heitler e Fritz London pubblicarono sulla *Zeitschrift für Physik* il primo calcolo approssimato riferito ad un legame chimico (ovviamente si trattava della molecola più semplice, quella di idrogeno). Meno noto è il successo che la nuova quantistica spuntò nello studio degli spettri vibro-rotazionali ed elettronici, un'area complessa e affascinante in cui spettroscopia molecolare e meccanica statistica contribuiscono (anche) alla determinazione di grandezze 'statiche', come le distanze di legame e le masse atomiche. Fu in questa area specifica che si realizzò la scoperta degli isotopi dell'ossigeno, ed ebbe origine la traccia che portò alla scoperta dell'isotopo pesante dell'idrogeno. Il merito di queste ricerche fu del chimico americano Giauque, che le svolse nell'ambito di uno studio sulla determinazione sperimentale dell'entropia, e, nel caso che ci interessa, le indirizzò ad indagare la (possibile) composizione isotopica dell'ossigeno.

William F. Giauque (1895-1982), aveva nutrito fin dalla prima giovinezza un doppio amore, per l'ingegneria e per la chimica. A dire il vero l'interesse per la chimica maturò quando Giauque, appena terminata la *high school*, lavorava presso la Hooker Electrochemical Company, a Niagara Falls, New York. Una serie di circostanze, fra cui il basso costo delle tasse dell'Università della California e la fama di G.N. Lewis, spinsero Giauque ad attraversare il continente e ad iscriversi al College of Chemistry di Berkeley nell'agosto del 1916. Fu perciò a Berkeley che Giauque ottenne il B.S. in chimica nel 1920 e il Ph.D., sempre in chimica, nel 1922. A partire dal periodo in cui era studente il College of Chemistry di Berkeley fu per 66 anni l'unica sede degli studi e della vita scientifica di Giauque, che per altro si registrò pure come ingegnere professionista presso lo Stato della California. Già all'inizio della carriera il giovane chimico fisico seppe dar sfogo alla sua duplice passione progettando gli impianti per la liquefazione dell'idrogeno e dell'elio, e sovrintendendo alla loro costruzione. Nel periodo in cui stava gettando le basi delle sue decennali ricerche sulla termodinamica delle basse temperature Giauque interagì fortemente con Raymond T. Birge, del Dipartimento di fisica, da cui apprese l'applicabilità della meccanica statistica quantistica al calcolo di grandezze termodinamiche, in particolare alla determinazione dell'entropia assoluta di qualsiasi gas biatomico a partire dai dati spettroscopici.<sup>65</sup>

Nel nostro racconto cogliamo Giauque a metà strada fra il concepimento nel 1924 dell'idea che lo condusse a vincere il Nobel per la chimica nel 1949, e la realizzazione nel 1933 del primo esperimento di smagnetizzazione adiabatica.<sup>66</sup> Quanto sia stato intenso, e accademicamente improduttivo, questo periodo di 'preparazione' è indicato dal fatto che ben quattro anni passarono fra la messa a stampa dei risultati della tesi di Ph.D. nel 1923 e la pubblicazione nel 1927 della teoria nata dalla riflessioni sulla suscettibilità magnetica a basse temperature del  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .<sup>67</sup> Ma il ritorno di Giauque sull'arena pubblica doveva essere ben presto salutato da un risultato clamoroso. Nel 1929, insieme al suo allievo Herrick L. Johnston e mediante l'applicazione ai dati spettroscopici di un metodo elaborato da James Franck e da Birge, il chimico fisico di Berkeley, Giauque constatò la presenza nell'ossigeno atmosferico oltre all'isotopo 16, ritenuto fino ad allora l'unico esistente, di piccole quantità di isotopi di massa atomica 17 e 18.

In realtà il problema dell'interpretazione dei dati spettroscopici alla luce dei decisivi sviluppi della meccanica quantistica era estremamente vivo, tanto è vero che quando Giauque si avvicinò al problema dell'entropia assoluta dell'ossigeno trovò il terreno già 'arato' da Mulliken. Nel 1928 questi

---

<sup>65</sup> K. S. Pitzer, D. A. Shirley, "William Francis Giauque", *Biographical Memoirs*, **69**, pp. 38-57 (1996).

<sup>66</sup> W. F. Giauque, D. P. MacDougall, "Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ", *Phys. Rev.* **43**, p. 768 (1933).

<sup>67</sup> W. F. Giauque, "A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute", *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, pp. 1864-1870 (1927); Id., "Paramagnetism and the Third Law of Thermodynamics. Interpretation of the Low-Temperature Magnetic Susceptibility of Gadolinium Sulfate", *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, pp. 1870-1877 (1927).

aveva pubblicato sulla *Physical Review* un articolo in cui analizzava i livelli rotazionali che accompagnavano diversi stati vibrazionali della transizione elettronica dell'ossigeno a 1,6 eV. L'interpretazione di Mulliken risultò essere corretta, e tuttavia il chimico fisico di Chicago aveva constatato che il sistema di bande da lui considerato (denominato «bande A») era accompagnato da un altro sistema di intensità molto minore (denominato «bande A'»). Mulliken non era riuscito a spiegare l'esistenza di questo secondo sistema, ed è qui che si inserì il contributo innovativo di Giauque. Il 'dato di fatto' era di per sé semplice: "Tutte le linee delle bande [...] compaiono come doppietti, con l'aggiunta della presenza di una banda debole, la «banda A'», che sembra essere un esatto duplicato della banda A eccetto che per il fatto che le linee rotazionali hanno una diversa separazione". Dato che il calcolo dell'entropia necessitava di una assoluta sicurezza sulla molteplicità degli stati (pena seri errori di calcolo) Giauque e il suo allievo dovevano proprio 'capire' ciò che a Mulliken era stato permesso di trascurare. In questo caso, quindi, è una diversa prospettiva teorica, 'applicata' ad una medesima base sperimentale, che porta ad una importante scoperta. Dopo numerosi tentativi di interpretazione, essenzialmente basati su ipotetici stati elettronici di diversa molteplicità di spin, i due chimico fisici californiani giungono ad una conclusione inaspettata.

"Ci venne in mente (it occurred to us) che la banda A' poteva risultare da un isotopo dell'ossigeno e abbiamo trovato che è completamente spiegata come avente origine da una molecola di ossigeno consistente di un atomo di massa 16 combinato con un atomo di massa 18. Un simile isotopo non è stato osservato prima ma, certamente, non è stato dimostrato che possa esistere in piccole quantità. dal momento che ha la stessa massa dell'acqua, potrebbe essere facilmente mal interpretato in uno spettrografo di massa".<sup>68</sup>

Malgrado l'ultima osservazione, gli autori riponevano la massima fiducia nelle misure di Aston, e ritenevano che lo spettrografo di massa fornisse la "possibilità più promettente per la stima della quantità di O<sup>18</sup>". Gli autori infatti si dimostrano molto scettici rispetto al fatto che si potessero ricavare indicazioni sensate dall'intensità delle bande, dato che i coefficienti di estinzione delle due specie molecolari potevano essere molto diversi. In questo stesso contesto Giauque e Johnston si pronunciano sul problema da loro stessi aperto della scala dei pesi atomici: "La presenza di isotopi dell'ossigeno ovviamente non influenzerà i pesi atomici chimici eccetto che nella remota possibilità di una distribuzione non-uniforme".<sup>69</sup>

L'articolo che abbiamo appena citato era stato ricevuto dalla redazione del *Journal of the American Chemical Society* nel gennaio del 1929, sei mesi dopo giunse un altro articolo di Giauque e Johnston, in tempo per essere pubblicato nel numero dell'11 dicembre. Per certi aspetti si trattava di una 'replica' del contributo precedente. L'analisi così innovativa dei dati sull'assorbimento dell'ossigeno atmosferico aveva spinto l'astronomo H. D. Babcock, dell'Osservatorio di Mount Wilson, a fare ulteriori misure, in particolare spingendosi in zone dell'assorbimento ancora non esplorate. Babcock aveva trovato una nuova serie di bande, e aveva mandato il suo lavoro ai due chimico fisici prima della pubblicazione. La nuova serie - debolissima - era stata interpretata dall'astronomo come dovuta a livelli rotazionali 'proibiti' della "molecola di ossigeno 16-16", anche se "esse non occupano le posizioni corrette a meno di diversi multipli dell'errore sperimentale". Ancora una volta, "in accordo con le previsioni della teoria della meccanica ondulatoria", i due scienziati possono fare un annuncio importante:

---

<sup>68</sup> W. F. Giauque, H. L. Johnston, "An Isotope of Oxygen, Mass 18. Interpretation of the Atmospheric Absorption Bands", *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, pp. 1436-41 (1929), alla p. 1437.

<sup>69</sup> *Ib.*, p. 1441.



"Abbiamo trovato che queste linee sono originate da una molecola di ossigeno consistente di un atomo di massa 17 in combinazione con uno di massa 16".<sup>70</sup>

L'interesse di William F. Giaque per il terzo principio della termodinamica e per il calcolo assoluto dell'entropia, e la sua 'agilità mentale' avevano prodotto risultati di grande rilievo, ma non del tutto inaspettati, in particolare da Aston, che nella fondamentale Bakerian Lecture del 1927 aveva messo in rilievo le difficoltà sperimentali che rendevano tutt'altro che certa l'unicità isotopica dell'ossigeno:

"Per la presente ricerca l'atomo neutro di ossigeno  $O^{16}$  è stato adottato come standard. L'identità di questa scala con quella dei pesi atomici chimici dipende dal fatto se l'ossigeno sia o meno un elemento semplice. La presenza di una percentuale molto piccola di un isotopo è difficile da provare, e per l'ossigeno questo è particolarmente vero, perché è probabile che siano sempre presenti le unità vicine 14, 15, 17, 18".

Il chimico fisico inglese conclude il suo ragionamento affermando che, comunque, "finora l'evidenza è nel complesso in favore della semplicità dell'ossigeno".<sup>71</sup> Le difficoltà sperimentali di Aston diventano evidenti se si ricorda che la composizione isotopica dell'ossigeno dell'atmosfera è 99,76 % di  $^{16}O$ ; 0,04% di  $^{17}O$ ; 0,2 % di  $^{18}O$ . I risultati di Giaque erano quindi tanto più benvenuti quanto più mettevano in evidenza la sinergia di approcci diversi al problema della determinazione delle masse atomiche. D'altra parte, come segnalava Aston, la scala delle masse determinate a livello isotopico rimaneva identica con quella adottata a livello dei pesi atomici solo se il peso atomico relativo dell'ossigeno rimaneva fissato a 16. Le proporzioni dei tre isotopi, stimate da Giaque e Johnston (e da altri autori), portavano ad una massa media significativamente diversa da quella posta per convenzione a 16. Questo rendeva inevitabile (per un lungo periodo) l'adozione di due scale basate su masse diverse, una fisica, con  $^{16}O = 16$ , ed una chimica, con  $O$  (atmosfera) = 16. Aston fece un uso di questa doppia scala fin dal dicembre del 1929, nel lavoro in cui proponeva - non a caso! - la determinazione delle masse atomiche mediante la misurazione precisa delle miscele isotopiche degli elementi. Infatti assegnava il peso atomico del kripton in questi termini: "il peso atomico sulla scala di massa fisica  $O^{16} = 16$  è 83.783".<sup>72</sup>

I risultati di Giaque e Johnston posero anche un problema diverso, e per molti aspetti più importante di quello di due convenzioni diverse a seconda dell'ambito di ricerca, era stata infatti 'indicata' la strada verso la scoperta del deuterio, ma prima di seguire questa traccia vediamo quale risonanza ebbe l'individuazione degli isotopi dell'ossigeno negli ambienti chimici più attenti a questo tipo di problematica, e cioè quelli - invero poco affollati - delle commissioni nazionali e internazionali che stilavano le tavole ufficiali dei pesi atomici.

### 3.1 Due scale per i pesi atomici

Come si è accennato, la scoperta degli isotopi dell'ossigeno portò a diverse stime delle percentuali con cui erano presenti nella miscela naturale, e quindi furono proposti diversi fattori di conversione tra la scala chimica e quella fisica. Fra questi prevalse quello proposto da S. M. Naudé sulla *Physical Review* in una serie di contributi pubblicati fra il 1929 e il 1930.<sup>73</sup> Per quanto riguarda i valori 'ufficiali' da assegnare ai pesi atomici usati dai chimici, vale forse la pena di ricordare che l'avere valori comuni a tutta la comunità scientifica nasceva dalla necessità di confronti coerenti, sia nelle analisi, sia nella miriade di grandezze chimico-fisiche in cui compariva la mole (allora non ancora accettata come unità fondamentale). Per una coincidenza fortuita la 'comparsa' degli isotopi dell'ossigeno sull'orizzonte

<sup>70</sup> W. F. Giaque, H. L. Johnston, "An Isotope of Oxygen, Mass 17, in The Earth's Atmosphere", *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, pp. 3528-34 (1929), alla p. 3528.

<sup>71</sup> Rif. 23, p. 500.

<sup>72</sup> Rif. 23, p. 521.

<sup>73</sup> *Ann. Rep. 1930*, p. 306.

conoscitivo dei chimici avvenne nello stesso periodo in cui le diverse comunità nazionali finalmente chiusero i conti aperti con la prima guerra mondiale. Fino alla X Conferenza di Liegi, tenuta nel settembre 1930, la comunità tedesca fu esclusa dalla IUPAC,<sup>74</sup> e i pesi atomici 'ufficiali' erano annualmente pubblicati da diversi comitati, quello internazionale della IUPAC, uno tedesco ed un terzo statunitense. In realtà ci si affidava ai rapporti pubblicati da O. Hönigschmid in Germania e da G. P. Baxter negli Stati Uniti, due scienziati che erano gli unici a condurre ricerche sistematiche sulla determinazione dei pesi atomici e che di anno in anno, attraverso un continuo confronto competitivo, avevano assicurato alla comunità internazionale un flusso continuo di risultati eccellenti. Una storia delle loro determinazioni metterebbe in evidenza come ciascun elemento sia veramente un individuo chimico, ossia una sostanza unica, ricca di idiosincrasie. Di qui la ricerca inesausta di sempre nuove procedure, una ricerca diventata ancora più severa sotto la pressione dei risultati ottenuti con la spettrometria di massa. Nel 1934, in un contributo agli *Annual Reports* sui pesi atomici, R. Whytlaw-Gray poteva scrivere: "finora, con l'eccezione del tellurio, la revisione dei pesi atomici [con metodi chimici] ha invariabilmente confermato i risultati ottenuti con la spettrometria di massa".<sup>75</sup>

Il nuovo Comitato internazionale nasceva quindi in un contesto in grande movimento, sia per lo 'sdoppiarsi' delle scale di riferimento a seconda delle misure in cui comparivano i valori dei pesi atomici, sia per la competizione che ora riguardava il confronto fra la spettrometria di massa e i metodi chimici, piuttosto che quella tradizionale fra i chimici tedeschi e quelli americani. Per quanto riguarda la sua composizione il Comitato della IUPAC era ridotto all'essenziale: oltre a Baxter, Presidente, ne facevano parte due francesi e due tedeschi, e cioè Marie Curie, Hönigschmid, P. Le Beau e R. J. Meyer. Il loro primo rapporto iniziava con un cenno alla costituzione della nuova Commissione, e terminava con un elogio delle misure ottenute da Aston con il suo secondo spettrografo di massa. È in questo contesto, in riferimento alla frazione di impacchettamento e ai pesi atomici misurati da Aston che troviamo nel rapporto l'unico cenno "sulla base dell'ossigeno chimico", il cui peso atomico era posto eguale a 16,0000, quasi che i commissari ne dessero per scontata l'accettazione.<sup>76</sup> La situazione cambia completamente nel secondo rapporto pubblicato nel 1932. Innanzi tutto il rapporto è diviso in tre parti di pari dignità espositiva, con la prima dedicata ai "Metodi chimico-fisici", la seconda ai "Metodi chimici", la terza ai "Metodi fisici".<sup>77</sup> È nella seconda parte che viene affrontato il problema delle due scale di riferimento: "La scoperta degli isotopi dell'ossigeno ha creato la situazione indesiderabile che chimica e fisica stanno usando due scale diverse per la determinazione dei pesi atomici". I commissari citano le proposte di quattro diverse scale di riferimento ( $H_1$ ,  $He_4$ ,  $O_{16}$ , ossigeno 'naturale'), ma poi convergono completamente sulla posizione di Aston, che aveva a lungo discusso il problema in una relazione alla British Association. Il chimico fisico inglese aveva sostenuto che la differenza di due parti su diecimila fra le due scale non gli sembrava preoccupante, e che nemmeno era importante che questa differenza potesse essere soggetta a continua revisione. I due campi di applicazione erano distinti, e in ogni caso per evitare confusioni sarebbe stato sufficiente un semplice accorgimento linguistico, parlando in un caso di "peso atomico del cloro" e nell'altro di "peso atomico dell'atomo di cloro 35". Il rapporto si concludeva con una presa di posizione decisa:

---

<sup>74</sup> Sulle vicende della IUPAC negli anni 1920 si può consultare: "La comunità dei chimici nel contesto scientifico internazionale: 1890-1940", in: A. Casella, A. Ferraresi, G. Giuliani, E. Signori (a cura di), *Una difficile modernità. Tradizioni di ricerca e comunità scientifiche in Italia, 1890-1940*, Pavia: Gogliardica Pavese, 2000, pp. 196-255.

<sup>75</sup> R. Whytlaw-Gray, *Ann. Rep. 1934*, "Inorganic Chemistry. Atomic Weights", pp. 94-99.

<sup>76</sup> G.P. Baxter (*Chairman*), Mme. M. Curie, O. Hönigschmid, P. Le Beau, R.J. Meyer, "First Report of the Committee on Atomic Weights of the International Union of Chemistry", *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, pp 1627-1639 (1931).

<sup>77</sup> G.P. Baxter (*Chairman*), Mme. M. Curie, O. Hönigschmid, P. Le Beau, R.J. Meyer, "Second Report of the Committee on Atomic Weights of the International Union of Chemistry", *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, pp 1269-1279 (1931). Le tre parti del rapporto sono rispettivamente alle pp. 1269-1272, 1272-1276, 1276-1279.

“Il Comitato concorda unanimemente con l’opinione di Aston e non vede ragione alcuna per proporre un cambiamento nello standard attuale dei pesi atomici,  $O = 16,0000$ ”.<sup>78</sup>

La frase citata era l'ultima del rapporto, e quindi aveva il massimo peso retorico. Il testo pubblicato sui *Berichte* della Deutsche Chemische Gesellschaft era ancora più esplicito, in quanto la frase era stampata con caratteri spaziati, secondo lo stile con cui sulla rivista venivano enfatizzati i passi di maggior rilievo.<sup>79</sup> Come sappiamo la Commissione si comportò saggiamente, e la decisione assunta con il secondo rapporto rimase valida per trenta anni, fino al 1961, quando si decise l'adozione di una scala unica di pesi atomici basata sull'assunzione di  $^{12}\text{C} = 12$ .

### 3.2 La scoperta del deuterio

Certamente non c'è bisogno di insistere in questa sede storiografica sulla rilevanza estrema, in fisica come in chimica, di qualunque conoscenza positiva - anche di origine tecnologica - sull'idrogeno, inteso come atomo, molecola, sostanza. Questo acuto interesse conoscitivo della comunità scientifica è testimoniato in modo esemplare dalla motivazione del premio Nobel assegnato a Heisemberg nel 1932: "per la creazione della meccanica quantistica, la cui applicazione ha portato, fra l'altro, alla scoperta delle forme allotropiche dell'idrogeno".<sup>80</sup>

L'isotopo pesante dell'idrogeno era 'atteso' da tempo, almeno dalla famosa Bakerian Lecture tenuta da Rutherford nel 1920. Ne riportiamo un passo abbastanza ampio perché contiene due congetture di grande rilievo, sull'esistenza dell'isotopo dell'idrogeno e sull'esistenza del neutrone:<sup>81</sup>

"sembra molto probabile che un elettrone possa anche legare due nuclei H e forse anche un nucleo H. In un caso, ciò implica la possibile esistenza di un atomo di massa circa 2 portatore di una carica, che può essere considerato come un isotopo dell'idrogeno. Nell'altro caso, è coinvolta l'idea della possibile esistenza di un atomo di massa 1 che ha carica nucleare zero".<sup>82</sup>

Per quanto riguarda la seconda congettura - quella che interessava maggiormente Rutherford - si poteva leggere nel testo una vera e propria descrizione del nuovo 'atomo', mentre per l'isotopo pesante dell'idrogeno il cenno del grande fisico si esaurì nel breve testo citato.

Abbiamo detto poco sopra che i risultati di Giauque e Johnston sulla composizione isotopica dell'ossigeno 'indicarono' la via verso la scoperta del deuterio. Che la strada fosse solo indicata e non ancora aperta è testimoniato dal tempo trascorso fra la scoperta degli isotopi dell'ossigeno e la pubblicazione del contributo di Raymond T. Birge (il citato collega di Giauque) e D. M. Menzel, articolo che viene assunto a livello storiografico come il 'colpo di pistola' per la corsa alla scoperta dell'isotopo pesante dell'idrogeno.<sup>83</sup> Al momento della pubblicazione dei dati di Giauque e Johnston la determinazione chimica del peso atomico dell'idrogeno dava il valore 1,00777 (ossigeno posto eguale

<sup>78</sup> Ib., p. 1279.

<sup>79</sup> G.P. Baxter (Vors.), Mme. M. Curie, O. Hönigschmid, P. Le Beau, R.J. Meyer, "Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie", *Ber.*, **65**, pp. A33-A42 (1932). Sia nella versione tedesca, sia in quella inglese, là dove sono riportati gli indirizzi dei membri della Commissione Marie Curie è indicata come "Mme. Prof. P. Curie". L'uso francese, che fa scomparire completamente il nome della moglie dietro quello del marito, deve essere stato richiesto dalla Curie stessa, in quanto in calce al primo rapporto compariva "Mme. M. Curie", senza titolo accademico.

<sup>80</sup> Come è noto Heisemberg prevede nel 1927 l'esistenza delle forme orto e para della molecola di idrogeno. Ho tratto questo riferimento al significato particolare attribuito al Nobel del teorico tedesco da un cospicuo rapporto pubblicato dalla NASA: John L. Sloop, *Liquid Hydrogen as a Propulsion Fuel, 1945-1959*, NASA SP-4404, 1978, p. 267. Il libro è consultabile in Rete presso il sito del History Office della NASA (<http://history.nasa.gov>) (ultimo accesso 30 novembre 2001), e all'indirizzo <http://www.hq.nasa.gov/office/pao/History/SP-4404/contents.htm> (ultimo accesso 30 novembre 2001).

<sup>81</sup> Il termine non fu utilizzato da Rutherford in questa occasione. Bruzzaniti ha messo in evidenza l'uso di questo termine nei lavori di W. Harkins del 1921, cfr Rif. 55, p. 188.

<sup>82</sup> E. Rutherford, "Nuclear Constitution of Atoms. Bakerian Lecture", *Proc. R. Soc.*, **97 A**, pp. 374-400 (1920), cit. da J. Chadwick (a cura di), *The Collected Papers of Lord Rutherford of Nelson*, vol. III, Cambridge, London: Allen, 1965, p. 34.

<sup>83</sup> Rif. 80, p. 268.

a 16), mentre la misura mediante spettrometria di massa portava Aston ad assegnare il valore 1,00778, con un evidente ottimo accordo.<sup>84</sup> La comparsa di due diverse scale faceva sì che i due valori per l'idrogeno non fossero più in accordo fra di loro, e nella loro nota, pubblicata sulla *Physical Review* nel 1931, T.T. Birge e D.M. Menzel deducevano da questa discrepanza che fra gli atomi di idrogeno con massa 1 ve ne fossero altri con massa 2, nella proporzione di un atomo 'pesante' per 4500 atomi 'leggeri'.<sup>85</sup>

La determinazione sperimentale dell'esistenza del deuterio venne realizzata attraverso la collaborazione della Columbia University di New York con il National Bureau of Standards, avviata per iniziativa di Harold Clayton Urey (1893-1981). Urey aveva calcolato che la differenza di tensione di vapore fra le molecole contenenti i due isotopi sarebbe stata sufficiente per arricchire dell'isotopo pesante l'idrogeno fatto distillare al punto triplo. La preparazione del campione non era evidentemente di semplice soluzione, così Urey si rivolse a F. G. Brickwedde, un ricercatore del Bureau of Standards. Brickwedde evaporò 4000 cm<sup>3</sup> di idrogeno liquido ad una temperatura vicino al punto triplo, fino a ridurre il volume del liquido ad un solo centimetro cubo. Nell'autunno del 1931 Urey e G. M. Murphey, un suo assistente, esaminarono lo spettro del campione, stabilendo la presenza dell'isotopo al di là di ogni dubbio.

I tre scienziati fecero in tempo a presentare i loro risultati alla riunione annuale della American Physical Society, che si tenne a New Orleans il 29 e 30 dicembre 1931.<sup>86</sup> Urey, Brickwedde e Murphey parlarono di fronte a 200 colleghi, raccontando la storia della preparazione del campione e illustrando i dati spettroscopici. Le linee H $\beta$ , H $\gamma$  e H $\delta$  erano accompagnate da righe più deboli che corrispondevano nei limiti dell'errore sperimentale (0,02 Å) con quelle calcolate per un isotopo di massa due. Nei campioni normali di idrogeno il rapporto fra le intensità era di circa 1/4000, mentre nel campione che aveva subito il processo di concentrazione il rapporto saliva a 1/800.<sup>87</sup> Il riassunto della comunicazione che abbiamo citato apparve sulla *Physical Review* nel marzo 1932, due mesi dopo la pubblicazione dell'articolo principale, che meritò ad Urey il Nobel per la chimica del 1934.<sup>88</sup> La risonanza nella comunità scientifica della scoperta dell'isotopo pesante dell'idrogeno fu ovviamente notevole, in un certo senso addirittura esplosiva. Nel gennaio del 1935, a pochi mesi dall'assegnazione del Nobel, le *Reviews of Modern Physics* pubblicavano un monumentale contributo di Urey in cui venivano citati più di 280 riferimenti bibliografici pertinenti al deuterio.<sup>89</sup>

#### 4. Il contributo di Kenneth Tompkins Bainbridge (1904-1996)

La figura di Kenneth Tompkins Bainbridge (1904-1996) è ricordata principalmente per il suo contributo allo sviluppo del radar e per aver diretto l'installazione dove fu esploso il primo ordigno nucleare;<sup>90</sup> dopo la fine della guerra partecipò attivamente al movimento degli scienziati atomici per il

---

<sup>84</sup> Loc. cit.

<sup>85</sup> Rif. 55 (a), p. 253.

<sup>86</sup> È evidente l'intenzione dei fisici americani di festeggiare il capodanno nell'accogliente porto della Luisiana.

<sup>87</sup> H.C.Urey, F.G.Brickwedde, G.M.Murphey, "An isotope of hydrogen of mass 2 and its concentration", *Phys. Rev.*, **39**, p. 864 (1932).

<sup>88</sup> H.C.Urey, F.G.Brickwedde, G.M.Murphey, "A Hydrogen Isotope of Mass 2", *Phys. Rev.*, **39**, p. 164 (1932); cit. da 55 (a), p. 302.

<sup>89</sup> H.C.Urey, G.K. Teal, "The Hydrogen Isotope of atomic Weight Two", *Rev. Mod. Physics*, **7**, pp. 34-94 (1935).

<sup>90</sup> "Kenneth T. Bainbridge, Electrical Engineer", 1991, storia orale a cura di John Bryant, IEEE History Center, Rutgers University, New Brunswick, NJ, USA; URL: [http://www.ieee.org/organizations/history\\_center/oral\\_histories/transcripts/bainbridge.html](http://www.ieee.org/organizations/history_center/oral_histories/transcripts/bainbridge.html) (al 30 novembre 2001 la pagina non è più rintracciabile a questo indirizzo. Essa è disponibile presso gli autori del presente articolo).

controllo delle armi nucleari.<sup>91</sup> Nell'ambito della nostra ricerca ci interessa solo il primo tratto della sua lunga e fertile carriera scientifica. Radioamatore fin da ragazzino, a 17 anni Bainbridge inizia a seguire un corso speciale in ingegneria elettrica, organizzato congiuntamente dal Massachusetts Institute of Technology e dalla General Electric Company (GE). Durante gli anni di corso Bainbridge trascorse i mesi estivi presso i Research Laboratories della GE a Schenectady, ottenendo dei brevetti su catodi fotoelettrici ed elettrodi per emissione secondaria. Egli tuttavia non seguì quello che sembrava essere il percorso più naturale, e cioè impiegarsi presso quella grande impresa, ma influenzato da Karl Compton, allora consulente della GE, entrò nel Dipartimento di Fisica di Princeton, di cui lo stesso Compton era Presidente. Fu in questa nuova collocazione professionale che Bainbridge cominciò ad interessarsi di fisica nucleare e progettò il suo primo spettrografo di massa, destinato a ricercare l'elemento 87, l'eka-cesio. I contributi del giovane fisico americano che qui ci interessano, dal 1930 al 1936, furono portati da altre due istituzioni, la Bartol Research Foundation, dove Bainbridge lavorò fino al 1933, e il Dipartimento di Fisica di Harvard, sua sede definitiva dove giunse nel 1933. Fra il 1933 e il 1934 Bainbridge trascorse un lungo periodo al Cavendish Laboratory, con una borsa Guggenheim; qui strinse con Cockroft un'amicizia durata per tutta la vita.

#### **4.1 La Bartol Research Foundation e la prima strumentazione di Bainbridge**

Bainbridge mise a punto il primo strumento innovativo che qui ci interessa quando lavorava presso la Bartol Research Foundation, un'istituzione voluta da Henry W. Bartol, un industriale di Philadelphia e membro del Franklin Institute. Alla sua morte, avvenuta nel 1918, Bartol aveva legato al Franklin Institute un ricco lascito per "istituire e mantenere un dipartimento di Ingegneria Elettrica pratica". Come spesso accade in simili casi, ci volle un decennio prima che la volontà del defunto industriale si concretasse nel nuovo centro di ricerca. W. F. G. Swann, un fisico inglese trasferitosi negli Stati Uniti fin dal 1913, fu nominato Direttore della Fondazione. Prima di assumere questo incarico Swann aveva insegnato in diverse Università americane, ed era stato Direttore dello Sloane Laboratory di Yale, dove aveva avuto come allievo E. O. Lawrence (Ph.D. nel 1925). Dal punto di vista amministrativo la fondazione faceva parte del Franklin Institute, ma Swann, non appena ne divenne Direttore, ottenne di spostare la sede nel *campus* dello Swarthmore College, in modo da 'far respirare' ai suoi ricercatori l'atmosfera universitaria.<sup>92</sup>

Nel 1930 fu proprio Swann a dare sul *Journal of the Franklin Institute* una descrizione del primo strumento costruito da Bainbridge. Il principio costruttivo era quello di Dempster, con una sorgente costituita da un opportuno anodo caldo e la separazione ottenuta con un campo magnetico. Il forte miglioramento nella risoluzione, rispetto allo spettrometro di Dempster, era dovuto al fatto che Bainbridge era riuscito a realizzare un campo uniforme con magneti che coprivano un'area semicircolare del diametro di 40 cm.<sup>93</sup> Anche Bainbridge pubblicò sul *Journal of the Franklin Institute* buona parte dei suoi primi risultati, ottenuti in due ambiti distinti, quello della rilevazione fotografica degli spettri di massa e quello della determinazione della composizione isotopica dei metalli alcalini. Il giovane ingegnere-fisico studiò l'opacità prodotta su diversi tipi di lastre dall'impatto degli ioni alcalini,

---

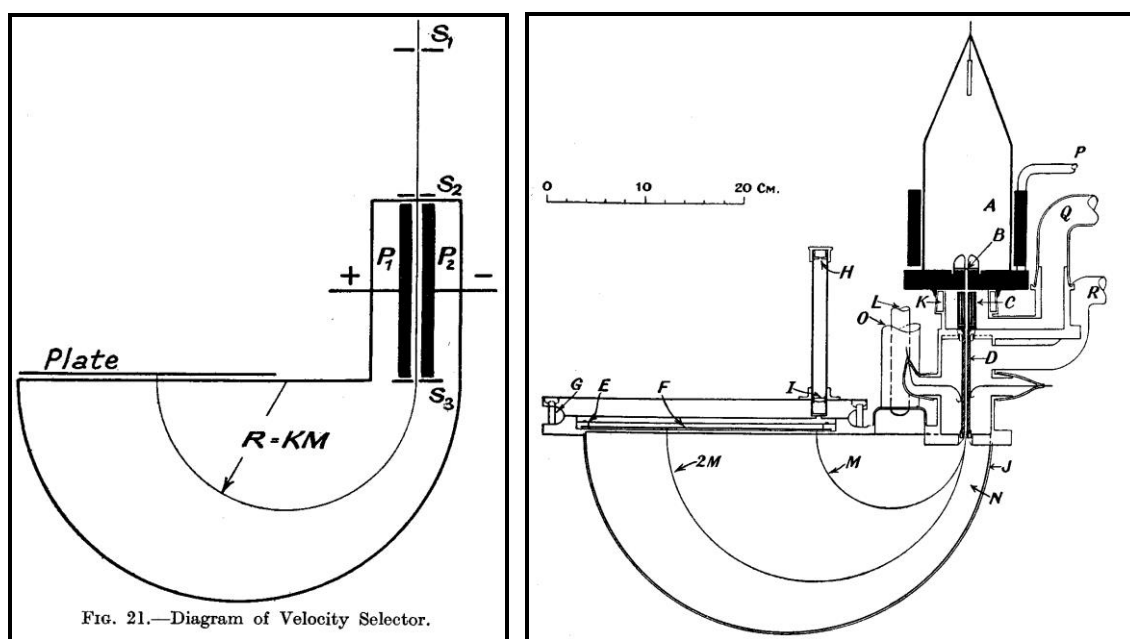
<sup>91</sup> Dopo l'esplosione della prima bomba atomica, il *Trinity Test*, Bainbridge si congratulò con J.R. Oppenheimer e con gli altri scienziati con un'espressione divenuta leggendaria: *Now we are all sons of bitches*. Oppenheimer affermò poi che la frase di Bainbridge era stata la cosa migliore detta in quel giorno. Nel necrologio pubblicato sulla *Harvard University Gazette*, 7 maggio 1998, gli autori R. Pound, R. Wilson, e N. Ramsey ricordano che Bainbridge difese con grande energia un collega attaccato dal senatore McCarty e dal Comitato del Congresso sulle attività anti-americane; cfr. URL: <http://www.news.harvard.edu/gazette/1998/05.07/MemorialMinute-.html>. (ultimo accesso 30 novembre 2001).

<sup>92</sup> "The Bartol Research Institute. A Brief History", URL: <http://www.bartol.udel.edu/basics/history.html> (ultimo accesso 30 novembre 2001).

<sup>93</sup> W. F. G. Swann, "Report on the Work of the Bartol Research Foundation, 1929-1930", *J. Franklin Inst.*, **210**, pp. 689-792 (1930).

fornendo delle curve in funzione del potenziale di accelerazione, e quindi delle energie. Questi dati, accademicamente poco remunerativi, suscitavano un estremo interesse in Aston, che si era occupato di questi problemi fin dall'introduzione del rilevamento fotografico nell'apparecchio di J. J. Thomson fin dal 1910.<sup>94</sup> Il chimico fisico inglese si spinse fino a compiere delle misure *ad hoc* "per collegare le proprie osservazioni con quelle di Bainbridge".<sup>95</sup> Anche per quanto riguarda gli isotopi dei metalli alcalini i dati pubblicati sul *Journal of the Franklin Institute* ebbero un'accoglienza senza riserve da parte di Aston, che a proposito dell'unico isotopo attribuito al sodio scrisse: "L'analisi molto accurata fatta da Bainbridge ha confermato questa conclusione ad un livello insolitamente elevato (*to an unusually high degree*)".<sup>96</sup>

Abbiamo già accennato che con il suo primo strumento Bainbridge ottenne buoni risultati sui metalli alcalini utilizzando una sorgente strutturalmente simile a quella impiegata da Dempster. Silicati naturali degli elementi da studiare erano collocati su una lamina di platino opportunamente riscaldata, in modo da generare gli ioni che sarebbero poi stati accelerati da un potenziale fino a 2.000 volt. Tuttavia una simile disposizione sperimentale limitava grandemente il numero di elementi che potevano essere indagati. Se ricordiamo che per poter distinguere rapporti *e/m* diversi utilizzando il solo campo magnetico gli ioni dovrebbero essere generati con una velocità trascurabile rispetto a quella impressa dal potenziale accelerante, vediamo anche quanto fosse critico il problema che lo scienziato americano risolse con una creativa innovazione strumentale, il



**Figura 2**

**Diagramma del selettore di velocità di Bainbridge (a sinistra) e diagramma dello spettrografo di massa**

<sup>94</sup> L. Cerruti, "A reasonable theory of chemical combination. Intenzioni, pratiche e proposte di J.J.Thomson, 1910-1923", in: P.Tucci (a cura di), *Atti del XVIII Congresso di Storia della Fisica e dell'Astronomia*, Como: Celebrazioni Voltiane, 1999, pp. 109-133.

<sup>95</sup> Rif. 52, p. 91.

<sup>96</sup> Ib., p. 110.

'selettore di velocità'. Il principio costruttivo impiegato fu definito da Aston "nuovo ed originale", ed è illustrato in Figura 2. Gli ioni generati da una sorgente qualunque vengono collimati da due fenditure  $S_1$  e  $S_2$  ed introdotti nel selettore, in cui le loro deflessioni sono bilanciate da forze elettriche e magnetiche opposte. Gli ioni che attraversano questa sezione dello strumento hanno tutti - in stretti limiti<sup>97</sup> - la stessa velocità  $v$ , proporzionale al rapporto  $X/H$ , dove  $X$  è la forza esercitata dal campo elettrico fra le piastre  $P_1$  e  $P_2$ , ed  $H$  è l'intensità del campo magnetico, perpendicolare al campo elettrico. Quando gli ioni giungono nella sezione dove agisce il campo magnetico uniforme, il raggio di curvatura di una particella di massa  $m$  e di carica  $e$  è proporzionale a  $mv/eH$  dove ora  $H$  è il campo magnetico in questa regione. Così la scala delle masse è lineare. Lo schema generale dello strumento di Bainbridge è riportato nel disegno in scala di Figura 2, dove le dimensioni ci confermano che fu utilizzato lo stesso magnete del primo spettrometro.<sup>98</sup>

Con il nuovo strumento Bainbridge iniziò l'analisi sistematica di elementi particolarmente refrattari all'indagine con la spettrometria di massa, in quanto ricchi di numerosi isotopi. Nel febbraio 1932 inviò alla *Physical Review* una lettera sulla costituzione isotopica dello zinco, in cui i suoi dati sull'esistenza degli isotopi con numero di massa 64, 66, 67, 68, e 70, sono confrontati criticamente con quelli di Aston, che aveva ammesso anche l'esistenza di ulteriori isotopi: "*gli ioni con numero di massa 65 e 69 misurati da Aston erano idridi di  $Zn^{64}$  e  $Zn^{68}$* ".<sup>99</sup> Si deve notare che in questo lavoro del giovane fisico americano i dati di Aston sono prima confutati rispetto al numero di isotopi, e poi utilizzati - con opportune assunzioni sulla presenza di idridi - per confrontare il peso atomico dello zinco ottenuto con la spettrometria di massa con quello ricavato per via chimica. Bainbridge introduce la stessa intensa dialettica sperimentale fra le due parti dell'Atlantico, in una seconda lettera, datata 4 marzo 1932, sulla costituzione del tellurio. Qui "l'analisi di Aston fu confermata ed estesa",<sup>100</sup> nel difficile caso di ben sette isotopi, ai numeri di massa 122, 123, 124, 125, 126, 128, 130. Da questo punto di vista possiamo capire perché Bainbridge abbia scelto per il proprio perfezionamento il Cavendish Laboratory, e quale sia stata la cordialità del rapporto fra i due ricercatori. Nella prefazione del volume *Mass-spectra and Isotopes* Aston ringrazia il "Dr. K.T.Bainbridge per il generoso aiuto a proposito dell'inclusione del suo lavoro più recente".<sup>101</sup> La prefazione di Aston è datata luglio 1933, e il chimico fisico inglese si riferisce in particolare alle ricerche di Bainbridge sull'isotopo pesante dell'idrogeno.

#### **4.2 Le ricerche sul deuterio e la seconda strumentazione di Bainbridge**

Come abbiamo visto nella sezione 3.2 Urey, Brickwedde e Murphey comunicarono la scoperta dell'isotopo pesante dell'idrogeno alla comunità dei fisici americani in una riunione tenuta a New Orleans dalla American Physical Society (29 e 30 dicembre 1931). Già al successivo incontro della Physical Society (New Haven, 23-25 giugno 1932) Bainbridge era in grado di presentare alcuni dati fondamentali, ottenuti su campioni di idrogeno arricchito avuti da F. G. Brickwedde e da W. Bleakney.<sup>102</sup> Alla massa di  $H^2$  neutro era assegnato il valore  $2,01353 \pm 0,000064$ , da cui si ricavava una *equivalent packing fraction* di 67,6.<sup>103</sup> A questo punto Bainbridge offriva due diverse possibilità: "Se si assume che il nucleo è composto di due protoni e di un elettrone l'energia di legame (*binding*) è

<sup>97</sup> K.T. Bainbridge, "The Isotopic Constitution of Zinc", *Phys. Rev.*, **39**, pp. 847-848 (1932).

<sup>98</sup> Le descrizioni del selettore e dello strumento sono tratte dal Rif. 52, pp. 84-85.

<sup>99</sup> Rif. 97, p. 847; corsivo nel testo originale.

<sup>100</sup> K.T. Bainbridge, "The Constitution of Tellurium", *Phys. Rev.*, **39**, p. 1021(1932).

<sup>101</sup> Rif. 52, p. V.

<sup>102</sup> In questo nostro saggio trascureremo i lavori di Walker Bleakney (1901-1992), riservandoci di riprenderli in un secondo tempo. Citiamo solo la nota datata 9 gennaio 1932, in cui confermava con la spettrometria di massa la presenza dell'isotopo dell'idrogeno scoperto da Urey, Brickwedde e Murphey; cfr. W. Bleakney, "Additional Evidence for an Isotope of Hydrogen of Mass 2", *Phys. Rev.*, **39**, p. 536 (1932).

<sup>103</sup> Bainbridge applica la definizione usuale di *packing fraction*: la differenza della massa dell'atomo dal numero di massa diviso dal numero di massa stesso.



approssimativamente  $2 \times 10^6$  elettron-volt, ma se il nucleo  $H^2$  è fatto di un protone e di un neutrone di Chadwick allora l'energia di legame di queste due particelle è di  $9,5 \times 10^5$  elettron-volt".<sup>104</sup> Nella versione più estesa del semplice riassunto della comunicazione il discorso di Bainbridge continuava osservando che se la *binding energy* fosse stata di  $9,5 \times 10^5$  elettron-volt, allora "il nucleo  $H^2$  sarebbe stato debolmente legato in confronto a He e agli altri nuclei leggeri".<sup>105</sup>

Il 15 agosto 1932 Bainbridge era in grado di inviare dalla Bartol Foundation alla *Physical Review* l'articolo completo, corredato di figure che dimostravano le prestazioni straordinarie del suo strumento. L'illustrazione più stupefacente riguardava le registrazioni densitometriche che avevano permesso di misurare la separazione fra il picco dovuto a  $He^+$  e quello attribuito a  $H_2^1H^{2+}$  [ovvero  $H_2D^+$ ].<sup>106</sup> La natura d'avanguardia del lavoro di Bainbridge è forse più evidente nella cura con cui descrive questo metodo di misura che in qualsiasi altra parte dell'articolo.<sup>107</sup> Va anche notato che per la calibrazione dei picchi di riferimento il fisico americano utilizza le masse di Aston per elio, idrogeno ed elettrone.<sup>108</sup>

Il contributo di Bainbridge alla spettrometria di massa mantenne un livello di eccellenza anche negli anni successivi, trascorsi ad Harvard. Nell'agosto del 1936 la *Physical Review* pubblicava un ampio articolo, distinto in due parti. Nella prima parte era descritto il nuovo spettrografo di massa messo a punto da Bainbridge. Dal punto di vista dei problemi strumentali il fisico americano si era concentrato sulla necessità di migliorare la focalizzazione degli ioni con eguali velocità, impedendo gli effetti indesiderabili dovuti a cariche superficiali sulle piastre deflettenti. In particolare lo strumento utilizzava un nuovo metodo di focalizzazione elettrostatica introdotto da A.I. Hughes e V. Rojansky nel 1929, ed era questa innovazione che gli aveva permesso la perfetta risoluzione dei picchi dovuti a  $D^+$  e  $H_2^+$  (v. schema dello strumento e lo spettro in Figura 3). È di un certo interesse il fatto che Bainbridge dichiarò che lo strumento era stato progettato mentre era titolare della borsa di studio Guggenheim, e quindi durante il periodo trascorso a Cambridge.<sup>109</sup>

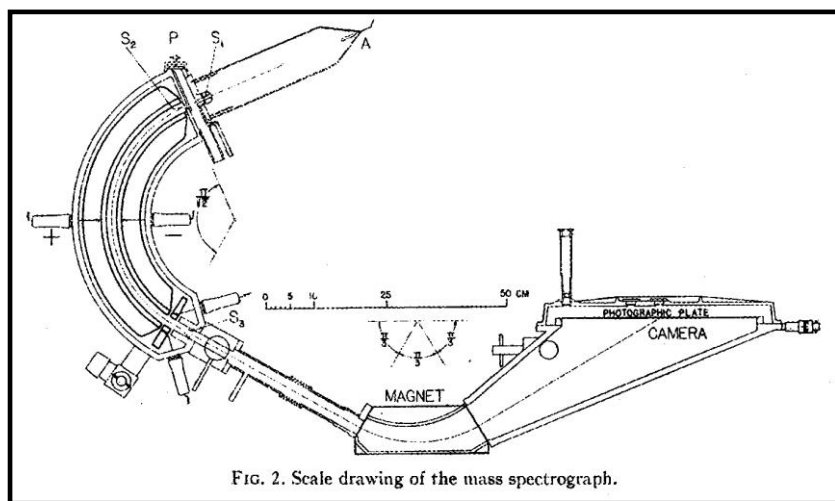


FIG. 2. Scale drawing of the mass spectrograph.

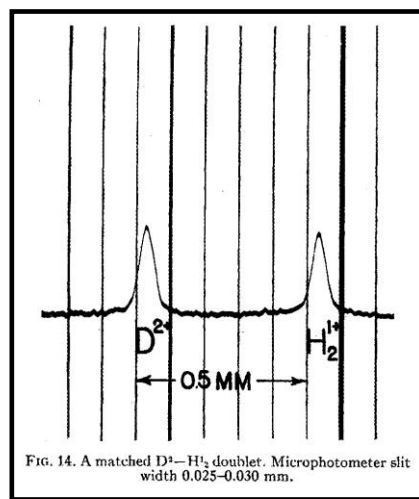


FIG. 14. A matched  $D_2^+-H_2^+$  doublet. Microphotometer slit width 0.025-0.030 mm.

<sup>104</sup> K.T. Bainbridge, "The isotopic weight and packing fraction of  $H^2$ ", *Phys. Rev.*, **41**, p. 396 (1932).

<sup>105</sup> K.T. Bainbridge, "The Isotopic Weight of  $H^2$ ", *Phys. Rev.*, **41**, p. 115 (1932); questa lettera è datata 21 giugno 1932, precede quindi di due giorni la riunione della Physical Society.

<sup>106</sup> K.T. Bainbridge, "The Isotopic Weight of  $H^2$ ", *Phys. Rev.*, **42**, pp. 1-10 (1932); la figura da noi citata è alla p. 7. Il fisico americano mise Aston in grado di riprodurre i dati meglio di quanto avesse fatto la *Physical Review*, e d'altra parte essi sono inseriti nel libro di Aston come tavola fuori testo, su carta patinata; cfr. Rif. 52, tav. VII, a fronte della p. 86.

<sup>107</sup> Rif. 106, p. 7. Per poter rilevare le tracce sulle lastre nel modo più esatto Bainbridge prese in prestito la strumentazione dei colleghi dello Swarthmore College Observatory; cfr. p. 10.

<sup>108</sup> Ib., p. 5; Bainbridge rinvia all'articolo di Aston del 1927 (Rif.23).

<sup>109</sup> K.T. Bainbridge, E.B. Jordan, "Mass Spectrum Analysis. 1. The mass Spectrograph. 2. The Existence of Isobars of Adjacent Elements", *Phys. Rev.*, **50**, pp. 282-296 (1936).



### Figura 3

#### Diagramma dello strumento di Bainbridge (1936) e risoluzione dei picchi dovuti a $D^+$ e $H_2^+$

Come nel caso della sua prima disposizione sperimentale Bainbridge curò con grande attenzione il problema delle emulsioni fotografiche e del loro sviluppo, sottolineando che era "particolarmente piacevole lavorare con le lastre Q", messe sul mercato dagli Ilford Laboratories.<sup>110</sup> Il nuovo strumento aveva prestazioni eccellenti, avendo un potere risolutivo di una parte su 10.000, e riuscendo a dare uno spettro di massa lineare in un ampio intervallo. Nella seconda parte dell'articolo venivano presentati i risultati, mirati ad accertare la presenza di isobari di elementi adiacenti, la cui esistenza era stata messa in dubbio sulla base di considerazioni sulla instabilità dei nuclei. Va infine menzionato che analogamente a quanto stava facendo in quello stesso periodo Dempster, anche Jordan e Bainbridge utilizzarono subito il loro potente strumento per determinare mediante la misura delle masse isotopiche le differenze di massa e quindi le energie coinvolte nelle reazioni nucleari.<sup>111</sup>

## 5. La spettrometria di massa e le molecole organiche

Seguendo quella che appare essere stata l'evoluzione dell'interesse della comunità scientifica nei riguardi della spettrometria di massa abbandoniamo ora gli sviluppi in qualche modo più vicini alla fisica, per tornare a focalizzare l'attenzione sulla chimica. Inizieremo con il commentare due lavori riferibili ancora interamente all'area inorganica, poiché costituiscono il ponte concettuale fra quanto visto nelle prime due sezioni e le applicazioni della spettrometria alle molecole organiche.

Nel 1925 compaiono a breve distanza sul *Physical Review* due articoli, inviati rispettivamente da H. D. Smyth<sup>112</sup>, da Princeton, e da T. R. Hogness e E. G. Lunn<sup>113</sup>, da Berkeley, che riprendono il lavoro di Dempster, pubblicato nel 1916, sulla ionizzazione e reattività dell'idrogeno. Smyth, che pure si sta occupando dal 1922 (l'anno del Nobel ad Aston) dello studio della ionizzazione dovuta all'impatto di elettroni lenti (generati da una differenza di potenziale di 16 volt) in vari gas, non cita Dempster, pur descrivendo un'apparecchiatura per l'analisi degli ioni sostanzialmente identica a quella del collega.<sup>114</sup> L'intento è quello di stabilire il meccanismo della reazione, piuttosto che effettuare determinazioni fondamentali sulla particella di massa tre (sezione 2). Le conclusioni di Dempster sono tuttavia riprese e confermate: dalle analisi risulta come il processo primario sotto il bombardamento elettronico sia la ionizzazione della molecola di idrogeno, e solo in seguito avvenga, eventualmente, la frammentazione, in accordo anche con quanto trovato da altri autori sulla base di misure di

---

<sup>110</sup> Ib., p. 292.

<sup>111</sup> E.B. Jordan, K.T. Bainbridge, "A Mass-Spectrographic Determination of the mass Difference  $N^{14} + H^1 - N^{15}$  and the Nitrogen Disintegration Reactions", *Phys. Rev.*, **50**, p. 98 (1936).

<sup>112</sup> H. D. Smyth, "Primary and secondary products of ionization in hydrogen", *Phys. Rev.*, vol. 25, 1925, pp. 452-468.

<sup>113</sup> T. R. Hogness, E. G. Lunn, "The ionization of hydrogen by electron impact as interpreted by positive ray analysis", *Phys. Rev.*, vol. 26, 1925, pp. 44- 55.

<sup>114</sup> In particolare Smith e gli altri autori che citeremo tra breve utilizzano tutti, per la raccolta dei segnali, la misura della corrente dovuta alle particelle come aveva fatto Dempster, e non la lastra fotografica secondo la disposizione di Aston. Questo dettaglio non è secondario perchè per determinazioni di reattività e processi di frammentazione è importante avere una quantificazione immediata delle abbondanze relative delle diverse specie.

spettroscopia. Hogness e Lunn ammettono il carattere non sufficientemente conclusivo dei dati raccolti, ma dichiarano che questi sembrano tuttavia indicare l'instabilità della specie  $H_2^+$ , in accordo con quanto dedotto da Sommerfeld su basi teoriche. Come si vede il problema generale della reattività stava subendo attacchi dalle parti più disparate, con tecniche che spaziavano dalla chimica alla fisica e con approcci teorici. Come Hogness e Lunn gran parte dei ricercatori cui faremo riferimento tra breve lavoravano nel laboratorio chimico di Berkeley, così come Giauque di cui abbiamo lungamente parlato nella sezione 3. Se ne può quindi dedurre, benché il nome di G. N. Lewis, direttore del laboratorio, non compaia in alcuno degli articoli che abbiamo esaminato, come tutto il filone di ricerche intrapreso in California con lo spettrometro di massa si inserisse in un programma operativamente e concettualmente più vasto, quello della determinazione della struttura, e quindi della costituzione elettronica, delle molecole.

Utilizzando lo stesso “apparecchio a raggi positivi” descritto da Hogness e Lunn, A. R. Olson e C. H. Meyers studiano la reattività di una miscela di idrogeno ed etilene, i risultati di questo lavoro sono inviati al *Journal of American Chemical Society* nell'agosto 1927 e pubblicati sul numero del 10 dicembre.<sup>115</sup> L'intento è quello, squisitamente chimico, di determinare i prodotti di reazione *more definitely* di quanto fosse stato possibile fare seguendo semplicemente l'andamento della pressione durante la reazione.<sup>116</sup> Oltre a questo viene anche valutata l'energia del legame carbonio-idrogeno. Questo risulta quindi essere il primo lavoro nel quale molecole organiche sono state esaminate con lo spettrometro di massa. Un'altra pietra miliare è il lavoro di Hogness e H. M. Kvalnes (1928) nel cui titolo sono finalmente accostate, in modo esplicito, la spettrometria di massa e le molecole organiche:<sup>117</sup> “Il processo di ionizzazione nel metano, interpretato con lo spettrografo di massa”. Come si vede non si tratta di una molecola organica “qualunque” ma in un certo senso della capostipite. Riportiamo nella Figura 4 lo spettro che i due autori forniscono, perché particolarmente bello (per il rapporto segnale/rumore e per la definizione dei picchi) e per una curiosità: la corretta attribuzione del picco a massa 21 come terzo isotopo del gas che aveva dato inizio a tutta la faccenda: il neon.

---

<sup>115</sup> A. R. Olson, C. H. Meyers, “The hydrogen-ethylene reaction in the presence of excited mercury atoms”, *JACS*, vol. 49, 1927, pp. 3131-3134.

<sup>116</sup> A. R. Olson, C. H. Meyers, “The polymerization and hydrogenation of ethylene by means of excited mercury atoms”, *JACS*, vol. 48, 1926, pp. 389-396.

<sup>117</sup> T. R. Hogness, H. M. Kvalnes, “The ionization processes in methane interpreted by the mass spectrograph”, *Phys. Rev.*, vol. 32, 1928, pp. 942-945. Come si vede gli autori parlano di spettrografo, ma in realtà stanno utilizzando uno spettrometro (v. sezione uno). L'imprecisione perdurerà anche nei lavori di altri ricercatori, per es. *vide infra*, la nota 122.

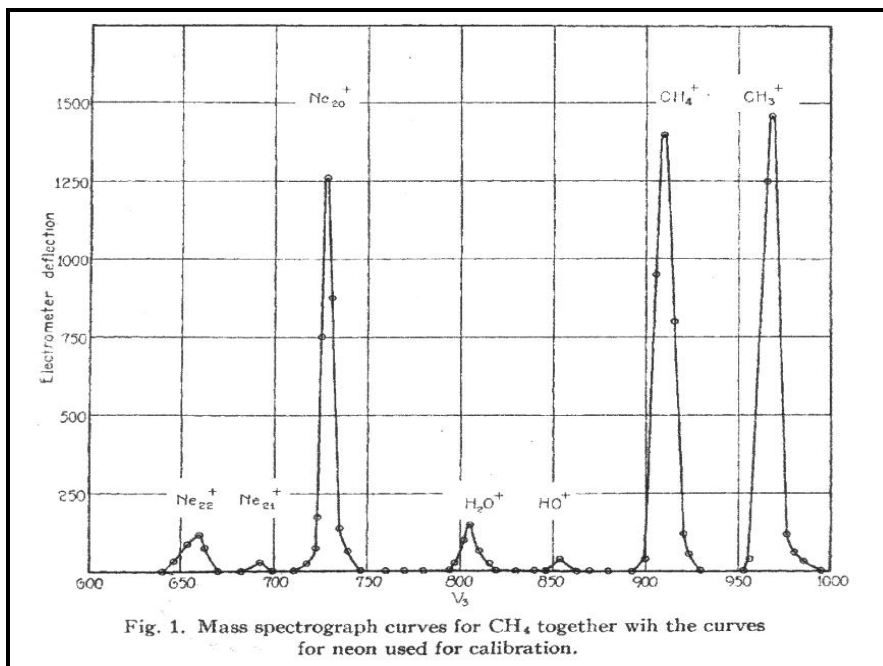


Fig. 1. Mass spectrograph curves for  $CH_4$  together with the curves for neon used for calibration.

**Figura 4: Rif. 117, p. 943.**

Sempre da Berkeley segnaliamo ancora un contributo di H. R. Stewart e Olson: “Decomposizione di idrocarburi nel tubo a raggi positivi”.<sup>118</sup> Oltre all’inerzia nel definire la tecnica con il vecchio nome è da segnalare l’intento di rispondere a due domande suscitate dall’osservazione della frammentazione del benzene:

“how complex can a molecule be and not be decomposed in the positive ray analysis, and what is the cause of the disruption?”<sup>119</sup>

Le *two questions* vagamente amletiche suscitavano interesse anche al di fuori dell’ambiente accademico di Berkeley, negli stessi anni la Detroit Edison Company stava finanziando, alla Cornell University, uno studio sui fondamenti della disintegrazione nei dielettrici organici, concretizzati a partire dal 1930 da una serie di pubblicazioni di Ernest G. Linder, comparse sul *Physical Review* prima<sup>120</sup> e sul *Journal of Physical Chemistry* poi,<sup>121</sup> sulla reattività, causata da scariche elettriche, di idrocarburi in fase gassosa. I prodotti delle reazioni venivano analizzati in maniera piuttosto laboriosa, con metodi chimici ‘tradizionali’: i gas raffreddati dal passaggio in un tubo immerso in etere e ghiaccio secco, quindi disciolti in opportune soluzioni e variamente titolati, i solidi raccolti dal catodo e pesati, i liquidi venivano semplicemente trascurati. Nel 1932 viene tentato un nuovo approccio, tramite la spettrometria di massa. Ciascuno dei metodi utilizzati presenta ovviamente vantaggi e svantaggi, la spettrometria è indubbiamente più immediata (per quanto un’analisi durasse *due ore*), ma non permette di sapere nulla sui prodotti elettricamente neutri. È ancora una volta la dimostrazione di quanto la sinergia fra tecniche appartenenti ad aree conoscitive diverse possa essere particolarmente fertile, e non solo a proposito di problematiche di confine. La prima molecola analizzata da Linder con lo spettrometro (stesso ‘modello’ di Stewart e Olson, che si rifacevano a Hogness e Lunn che a loro volta

<sup>118</sup> H. R. Stewart, A. R. Olson, “The decomposition of hydrocarbons in the positive ray tube”, *JACS*, vol. 53, 1931, pp. 1236-1244.

<sup>119</sup> *Ib.*, cit. alla p. 1237. Abbiamo lasciato la frase in inglese per mantenere la tonalità emotiva del testo originale.

<sup>120</sup> V. riferimenti bibliografici 1 e 2 del Rif.

<sup>121</sup> E. G. Linder, A. P. Davis, “Reactions of Hydrocarbons in the Glow Discharge”, *J. Phys. Chem.*, vol. 35, 1931, pp. 3649-3672.

rimandano a Dempster) è una struttura elegante e ancora problematica, il benzene.<sup>122</sup> Nel titolo ci si riferisce alla dissociazione per impatto elettronico, la tecnica che come abbiamo visto viene fatta risalire ai pionieristici lavori di Dempster, e durante il lavoro viene mostrata l'indipendenza del processo di frammentazione dalla pressione del gas reagente. Tuttavia lo scienziato statunitense non può andare oltre la constatazione della eccezionale stabilità della struttura, peraltro già perfettamente nota da *chemical evidence*. Viene proposta una possibile spiegazione “parziale”, ossia che l'anello del benzene deve essere spezzato in *due* punti per causare la frammentazione della molecola, ma l'ipotesi viene immediatamente ridimensionata dall'evidenza della decisamente minore stabilità del cicloesano.

Il periodo che abbiamo qui deciso di considerare si interrompe alla vigilia di un evento significativo per quel che riguarda la determinazione delle strutture tramite spettrometria di massa: nei giorni intorno al Capodanno 1937 si tenne a Princeton, sotto gli auspici della Divisione di Fisica e di Chimica Inorganica, un *Symposium on Molecular Structure*; fra i contributi spicca quello di una terna di ricercatori, della stessa Università di Princeton, almeno due dei quali sono nomi di eccellenza: W. Bleakney, E. U. Condon e L. G. Smith. Il titolo della comunicazione è “Ionizzazione e dissociazione di molecole per impatto elettronico”.<sup>123</sup>

## 6. Conclusioni

Nel periodo qui considerato l'interesse dei fisici verso gli 'oggetti' del mondo microscopico era giunto a piena maturazione, con il fiorire della fisica nucleare. Quando Dempster iniziò a costruire il suo primo spettrometro di massa non erano ancora trascorsi venti anni dalla storica misura del rapporto  $e/m$  realizzata da Thomson nel 1897, ed è da questa misura e dalle concomitanti scoperte di Marie e Pierre Curie che si deve far iniziare la svolta nella comunità dei fisici verso quel vasto campo di ricerca sulla 'natura degli atomi' che fino ad allora era stato dominio esclusivo dei chimici. Lo sviluppo della tecnica di spettrometria di massa crea senz'altro un ulteriore e forte legame fra le due discipline. Abbiamo visto come i risultati di Aston siano stati fondamentali per la proposta di un modello di struttura nucleare, e quindi come da una tecnica chimico-fisica siano venuti risultati importanti per le teorie sia chimiche sia fisiche. In seguito la sinergia con la meccanica quantistica, gli sviluppi della quale avevano permesso a Mulliken l'interpretazione degli spettri di assorbimento dell'ossigeno atmosferico (furono le bande da lui non assegnate a indurre Giauque a rifare i calcoli per una molecola inaspettata quale era  $O^{16}O^{18}$ ), diede prova della complessità isotopica dell'elemento, e portò quindi alla costituzione di due scale diverse per i pesi atomici, una “chimica” e una “fisica”, cioè alla creazione di una pesante separazione operativa fra le due discipline, durata circa trent'anni. Ma senza la registrazione di quelle specifiche, deboli, bande gli isotopi pesanti dell'ossigeno, difficili da evidenziare con la tecnica di massa, sarebbero ancora rimasti in ombra. Nel frattempo, sul piano strettamente chimico della strutturistica molecolare, e sullo sfondo dell'indagine sulla costituzione elettronica delle molecole, si stavano invece nuovamente creando sinergie molto fertili fra la tecnica chimico-fisica e tecniche puramente chimiche. Quindi, da numerosi punti di osservazione abbiamo visto molteplici intersezioni fra le due discipline e, contemporaneamente, continui rimandi fra pratiche sperimentali e sviluppi teorici. Ricordiamo il caso di Aston perché il contesto di questa scoperta, dovuta - ricordiamolo - a un chimico fisico, è estramente interessante dal punto di vista della dialettica fra quadro teorico e base sperimentale: la messa a punto del primo spettrografo ha portato, conseguenza assolutamente non prevista, alla formulazione della *Whole Number Rule*, e viceversa, il desiderio di

---

<sup>122</sup> E. G. Linder, “Mass-Spectrograph Study of the Ionization and the Dissociation by Electron Impact of Benzene and Carbon Bisulfide”, *Phys. Rev.*, vol. 41, 1932, pp. 149-153.

<sup>123</sup> W. Bleakney, E. U. Condon, L. G. Smith, “Ionization and Dissociation of molecules by electron impact”, *J. Phys. Chem.*, vol. 41, 1937, pp. 197-208.

approfondire un risultato appena intravisto (un piccolo scarto - forse - dal numero intero) ha spinto alla costruzione del secondo strumento, i dati ottenuti col quale hanno permesso di calcolare la *packing fraction* con tutte le conseguenze che abbiamo detto sulla proposta di un modello di struttura nucleare. Per quanto riguarda i tre campi della spettroscopia di massa negli Stati Uniti che abbiamo toccato più da vicino si possono fare alcune osservazioni di un certo interesse. Le figure di Dempster e di Bainbridge sono accumulate da un fatto importante. Entrambi infatti diedero notevoli contributi dal punto di vista strumentale, ed entrambi furono portati a migliorare le prestazioni dei loro strumenti in funzione di novità emerse nella problematica teorico-sperimentale, allora in rapido mutamento. Dempster tornò alla spettrometria di massa dopo un decennio, sotto lo stimolo delle grandi scoperte di nuovi oggetti ed eventi del mondo microscopico nel 1932 (neutrone, positrone, deuterio, reazioni nucleari) e forse sorpreso dai risultati ottenuti da Bainbridge. Il suo scopo più immediato fu quello di determinare la composizione isotopica di quegli elementi che fino ad allora si erano dimostrati refrattari alle tecniche impiegate da Aston, ma subito verificò che la precisione del suo strumento era sufficiente per determinare le variazioni di massa in seguito alle reazioni nucleari. Anche se racchiusi in un periodo di tempo più ristretto (rispetto a quello trascorso per Dempster) i due strumenti messi a punto da Bainbridge rispondono ad esigenze diverse. Il primo strumento si collocava nel contesto del Bartol Institute, dove molti altri ricercatori utilizzavano tecniche con tubi catodici, alto vuoto, forti magneti. Un assemblaggio diverso e l'innovazione del selettore di velocità avevano dato a Bainbridge un apparecchio di prestazioni sufficienti a lavorare nel campo della determinazione delle masse isotopiche, comprese quelle dell'idrogeno e del deuterio. Il secondo strumento nacque con prestazioni e ambizioni maggiori, coincidendo queste ultime con quelle di Dempster: il raccordo sperimentale fra spettrometria di massa e reazioni nucleari.

La storiografia maggioritaria nella storia della scienza sembra per la gran parte disprezzare, o per lo meno trascurare senza troppo rimpianto, la ricostruzione dello sviluppo delle pratiche di laboratorio in favore di una visione della storia della scienza con lo sguardo fisso all'empireo delle Idee, ma le *cose* concrete che gli scienziati *fanno* sono legate indissolubilmente al progresso delle interpretazioni. Come risulta evidente dai casi qui raccontati, i continui stimoli vicendevoli fra pratiche sperimentali ed interpretazioni teoriche, così come quelli fra due discipline a proposito di problematiche in qualche modo comuni, portano ad un complessivo arricchimento dei mezzi, sia operativi sia interpretativi, che va oltre la semplice somma dei contributi, con un effetto sinergico che appare facilmente spiegabile: quando due comunità e/o due approcci cognitivi affrontano lo stesso problema si offrono spunti reciproci che permettono di raggiungere risultati brillanti, e importanti per tutti quanti.

Un'ultima conseguenza che è possibile trarre dal nostro racconto, e che si riconduce ai confini sfumati tra chimica e fisica, è una questione che riguarda la scelta dell'assegnazione "disciplinare" del premio Nobel. Abbiamo visto come Aston, un chimico, abbia compiuto dei lavori con conseguenze clamorose, almeno in un primo tempo, più per la fisica che per la chimica. Dal punto di vista delle comunità di riferimento sia Aston, sia Urey utilizzarono essenzialmente tecniche fisiche, e pubblicarono i loro risultati su riviste di fisica. Eppure i premi Nobel, assegnati in entrambi i casi con insolita tempestività, furono per la chimica. Da questo, e da altri episodi analoghi, dovrebbe risultare chiaro che il motivo per cui i chimici non riescono a ricevere il premio per la fisica (mentre il contrario qualche volta avviene) è semplicemente dovuto a una precisa scelta politica e non a una minore capacità dei chimici di ampliare il proprio orizzonte di ricerca o all'oggettività di presunte gerarchie disciplinari.